



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

213 362 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 01589
(22) A bejelentés napja: 1991. 11. 21.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 40 38 430.6 1990. 12. 01. DE
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 91/02192
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 92/09608

(51) Int. Cl.⁶

A 01 N 47/36

C 07 D 251/16

C 07 D 521/00

(40) A közzététel napja: 1994. 02. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1997. 05. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Gerber, Matthias, Mutterstadt (DE)
dr. Grossmann, Klaus, Limburgerhof (DE)
Hampracht, Gerhard, Weinheim (DE)
Mayer, Horst, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Rademacher, Wilhelm, Limburgerhof (DE)
Walter, Helmut, Obrigheim (DE)
dr. Westphalen, Karl-Otto, Speyer (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF AG, Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54) **N-[(1,3,5-Triazin-2-il)-karbamoil]-benzolszulfonamid-származékokat tartalmazó herbicid készítmények és eljárás a hatóanyagok előállítására, valamint gyomok irtására**

(57) KIVONAT

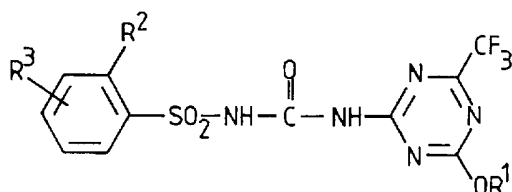
A találmány az (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]-benzolszulfonamid-származékot - a képletben

R¹ jelentése metil- vagy etilcsoport,

R² jelentése halogénatom, 1-3 szénatomos alkil-szulfonil-, trifluor-metil- vagy 2-metoxi-etoxi- csoport, és

R³ jelentése hidrogén-, fluor- klóratom, metil- vagy etilcsoport -

vagy sóját tartalmazó herbicid készítményekre, az (I) általános képletű vegyületek előállítására szolgáló eljárásra és a készítményekkel végzett gyomirtási eljárásra vonatkozik



(I)

A találmány tárgya az (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-karbamoil]-benzolszulfonamid-származékokat és a mezőgazdaságban alkalmazható sóikat hatóanyagként tartalmazó gyomirtó készítmények, és eljárás a hatóanyagok előállítására.

Az (I) általános képletben

R¹ metil- vagy etilcsoportot jelent,

R² halogénatomot, 1–3 szénatomos alkil-szulfonil-csoportot, trifluor-metil- vagy 2-metoxi-etoxi-csoportot jelent, és

R³ jelentése hidrogén-, fluor-, klóratom, metil- vagy etil- csoport.

Az US-P 4 120 691 és 4 127 405 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírások és az EP-A 44 807 számú szabadalmi irat olyan szulfonil-karbamid-származékokat ismertet, amelyeknek általános képlete felöleli a fentiekben definiált (I) általános képletű vegyületeket.

Az US-P 4 120 691 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás a találmány szerinti (I) általános képletű vegyületekhez legközelebb álló kémiai szerkezetű vegyületeként az (A) képletű triazinszármazékokat illetve a (B) képletű pirimidinszármazékokat ismerteti.

Az EP-A 44 807 számú szabadalmi irat két olyan (C) általános képletű szulfonil-karbamid-származékokat ír le – a képletben R metil- vagy etilcsoportot jelent –, amelyekben a fenilcsoportot o-helyzetben egy allil-oxi-csoport szubsztituálja.

Az EP-A 44 808 számú szabadalmi irat két olyan (D) általános képletű szulfonil-karbamid-származékokat ír le – a képletben Z metincsoportot vagy nitrogénatomot jelent –, amelyekben a fenilcsoportot o-helyzetben egy 2-klór-etoxi-csoport szubsztituálja.

Az EP-A 48 143 számú szabadalmi irat a fizikai kémiai jellemzők megadása nélkül két (E) általános képletű N-metilezett szulfonil-karbamid-származékokat ismertet, a képletben Z metincsoportot vagy nitrogénatomot jelent.

Az EP-A 388 873 számú szabadalmi irat tárgya felöleli az (F) általános képletű benzoesavésztereket, a képletben R metil- vagy etilcsoportot jelent.

Az US-P 4 127 405 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás a (G) és a (H) képletű vegyületet ismerteti, mint olyan szulfonil-karbamid-származékokat, amelyek képletében a fenilgyűrűt o-helyzetben klóratom illetve trifluor-metil-csoport, a triazingyűrűt pedig metil- illetve metoxi-csoport szubsztituálja.

A (G) képletű vegyület klórszulfonon (Glean®) néven is ismert.

A találmány célja az volt, hogy olyan szulfonil-karbamid-származékokat állítsunk elő, amelyeknek az ebbe a csoportba tartozó herbicid hatóanyagok ismert képviselőivel szemben jobb tulajdonságaik vannak, és amelyek kitérnek nagy szelektivitásukkal az olyan érzékeny haszonnövények esetén, mint a rizs vagy a kukorica.

Azt találtuk, hogy ennek a feladatnak megfelelnek a fentiekben definiált (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]-benzolszulfonamidok.

Az (I) általános képlet értelmezésében ez 1–3 szénatomos alkil-szulfonil-csoport metil-, etil-, propil- vagy

izopropil-szulfonil-csoportot, a halogénatom pedig fluor-, klór-, bróm- vagy jódatomot, főleg fluor- vagy klóratomot jelent.

Különösen előnyösek azok az (I) általános képletű vegyületek, amelyek képletében R² klóratomot jelent.

A találmány szerinti (I) általános képletű szulfonil-karbamid-származékokat a szakirodalomból ismert módon állíthatjuk elő.

(II) általános képletű szulfonil-izocianátot önmagában ismert módon (lásd EP-A 162 723) körülbelül sztöchiometrikus mennyiségű (III) általános képletű 2-amino-1,3,5-triazin-származékkal reagáltatunk, 0 °C-tól 120 °C-ig, előnyösen azonban 10 °C-tól 100 °C-ig terjedő hőmérsékleten. A reakciót légköri nyomáson vagy túlnyomáson (5·10⁶ Pa-ig terjedő nyomáson), előnyösen (1–5)·10⁵ Pa nyomáson, szakaszosan vagy folyamatosan hajthatjuk végre.

A reakcióhoz célszerűen reakció feltételei között közömbös hígító- vagy oldószert használunk. Oldószerként szerepelhetnek például a következők:

halogénezett szénhidrogének, főleg a klórozott szénhidrogének, például a tetraklór-etilén, 1,1,2,2- vagy 1,1,1,2-tetraklór-etán, diklór-propán, metilén-diklorid, diklór-bután, kloroform, klór-naftalin, diklór-naftalin, széntetraklorid, 1,1,1- vagy 1,1,2-triklór-etán, triklór-etilén, pentaklór-etán, o-, m-, p-difluor-benzol, 1,1- vagy 1,2-diklór-etán, cisz-1,2-diklór-etilén, klór-benzol, fluor-benzol, bróm-benzol, jód-benzol, o-, m-, p-diklór-benzol, o-, m-, p-dibróm-benzol, o-, m-, p-klór-toluol, 1,2,4-triklór-benzol;

éterek, például etil-propil-éter, metil-terc-butil-éter, n-butil-etil-éter, di-n-butil-éter, diizopropil-éter, diizobutil-éter, diizoamil-éter, anizol, fenetol, ciklohexil-metil-éter, dietil-éter, etilén-glikol-dimetil-éter, tetrahydrofuran, dioxán, tioanizol, β,β-diklór-dietil-éter;

nitrovegyületek; például a nitro-metán, nitro-etán, nitro-benzol, o-, m-, p-klór-nitro-benzol, o-nitro-toluol; nitrilek, így az acetonitril, butironitril, izobutironitril, benzonitril, m-klór-benzonitril;

alifás vagy cikloalifás szénhidrogének, például heptán, pinán, nonán, o-, m-, n-cimol, a 70–190 °C forrásponttartományú benzinfrakciók, ciklohexán, metil-ciklohexán, dekalin, petroléter, hexán, ligroin, 2,2,4-, 2,2,3- vagy 2,3,3-trimetil-pentán, oktán; észterek, például etil-acetát, acetecetészter, izobutil-acetát;

savamidok, például a formamid, metil-formamid, dimetil-formamid;

ketonok, például az aceton, metil-etil-keton; és ezek tetszőleges elegyei.

Az oldószert a (II) általános képletű kiindulási vegyületre vonatkoztatva célszerűen 100–2000, előnyösen 200–700 tömegszázalékos mennyiségben alkalmazzuk.

A reakcióhoz szükséges (II) általános képletű vegyületet általában ekvimoláris körüli mennyiségben [a (III) általános képletű kiindulási vegyületre vonatkoztatva 0,8–1,2-szeres moláris mennyiségben] alkalmazzuk. Úgy is eljárhatunk, hogy fenti oldószereken a (III) általános képletű kiindulási vegyülethez hozzáadjuk a (II) általános képletű kiindulási vegyületet.

Célszerűen azonban az (I) általános képletű új vegyületek előállítását úgy hajtjuk végre, hogy adott esetben a fenti oldó- vagy hígítószerben a (II) általános képletű kiindulási vegyülethez adjuk a (III) általános képletű kiindulási vegyületet.

A reakció teljessé tételére a reakcióelegyet a komponensek beadagolása után még 20 percig – 24 óráig keverjük, 0 °C-tól 120 °C-ig, előnyösen 10 °C-tól 100 °C-ig terjedő hőmérsékleten.

Reakciógyorsítóként előnyösen tercier amint használhatunk, például piridint, α -, β -, γ -pikolint, 2,4- vagy 2,6-lutidint, 2,4,6-kollidint, 4-(dimetil-amino)-piridint, trimetil-amint, trietil-amint, tri(n-propil)-amint, 1,4-diaza-biciklo [2,2,2] oktánt (DABCO) vagy 1,8-diaza-biciklo [5,4,0] undec-7-ént, 0,01–1 mol/mol (II) általános képletű vegyület mennyiségben. Az (I) általános képletű végterméket a reakcióelegyből a szokásos módon különítjük el, például az oldószer ledesztillálásával vagy a kivált végterméknek a reakcióelegyből való kiszűrésével. A bepárlási maradékot a bázikus szennyezések eltávolítására vízzel, illetve híg savval moshatjuk. Úgy is eljárhatunk, hogy a bepárlási maradékot vízzel nem elegyedő oldószerben oldjuk, és ezt az oldatot a fentiek szerint mossuk. A kapott végterméket adott esetben átkristályosítással, szerves oldószerben való keveréssel (ami felveszi a szennyezéseket) vagy kromatografálással tisztítjuk.

A reakciót előnyösen acetonitrilben, metil-terc-butil-éterben, toluolban vagy metilén-dikloridban hajtjuk végre, 0–100, előnyösen 0–50 mólegyenérték tercier amin, így diaza-iciklo [2.2.2] oktán vagy trietil-amin jelenlétében.

A kiindulási vegyületként használt (II) általános képletű szulfonil-izocianátokat ismert módon állítjuk elő megfelelő szulfonamid és foszgén reagáltatásával (Houben-Weyl 11/2. kötet /1985/ 1106. old. és US-P 4 379 769 számú leírás) vagy szulfonamid és klór-szulfonil-izocianát reagáltatásával (DE-OS 3 132 944 számú leírás).

A 2-amino-4-metoxi-6(trifluor-metil)-1,3,5-triazin és a 2-amino-4-etoxi-6(trifluor-metil)-1,3,5-triazin a szakirodalomból ismert vegyület (lásd Yakugaku Zasshi 95(1975) 499).

Az (I) általános képletű vegyületek sóit önmagában ismert módon nyerhetjük (lásd EP-A 304 282 számú szabadalmi iratot és US-A 4 599 412 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírást). Ezeket úgy nyerjük, hogy az (I) általános képletű szulfonil-karbamid-származékokat vízben vagy közömbös szerves oldószerben, bázis jelenlétében, – 80 °C-tól 120 °C-ig, előnyösen azonban 0 °C-tól 60 °C-ig terjedő hőmérsékleten deprotonáljuk.

A deprotonáláshoz alkalmas bázisok például az alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxidok, -hidridek, -oxidok vagy -alkoholátok, így a nátrium-, kálium- és lítium-hidroxid, a nátrium-metilát, -etilát és -terc-butilát, a nátrium- és a kálium-hidrid és a kalcium-oxid.

A deprotonáláshoz oldószerként szerepelhetnek a vízben kívül például az alkoholok, így metanol, etanol és a terc-butanol, az éterek, így a tetrahydrofuran és a dioxán,

az acetonitril, a dimetil-formamid, a ketonok, így az acetone és a metil-etil-ke-ton és a halogénezett szénhidrogének.

A deprotonálást légköri nyomáson vagy 50 bar-ig, előnyösen 5 bar-ig terjedő túlnyomáson hajthatjuk végre.

Az (I) általános képletű vegyületekkel valamint környezetvédelmileg elfogadható alkálifém- vagy alkáliföldfém-sóikkal, illetve az ezeket hatóanyagként tartalmazó herbicidkészítményekkel nagyon jól leküzdhetjük a gyomnövényeket olyan haszonnövények között is, mint a búza, a rizs vagy a kukorica, anélkül azonban, hogy a haszonnövények károsodnának; és ez a hatás a hatóanyagokat már kis mennyiségben felhasználva is jelentkezik. Ezeket például közvetlenül permetezhető oldatok, porok, szuszpenziók, magas százalékos tartalmú vizes, olajos vagy más szuszpenziók vagy diszperziók, emulziók, olajdiszperziók, paszták, porozó-, szórószerke vagy granulátumok alakjában használhatjuk fel, permetezéssel, porlasztással, porozással, szórással vagy locsolással. Az alkalmazás formája a felhasználás céljához igazodik; a készítményeknek minden esetben a találmány szerinti hatóanyagok lehető legegyszerűsebb eloszlását kell biztosítaniuk.

Az (I) általános képletű vegyületek általában alkalmassak közvetlenül permetezhető oldatok, emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállítására. A készítményekben közömbös adalékanyagokként többek között a következők szerepelhetnek: közepes-magas forráspont-tartományú ásványolajfrakciók, így a kerozin vagy a dízelolaj, a szénkátrányolajok, a növényi és állati eredetű olajok, az alifás, cikloalifás és aromás szénhidrogének, például a toluol, xilol, paraffin, tetrahidronaftalin, az alkilezett naftalinok vagy származékaik, a metanol, etanol, propanol, butanol, ciklohexanol, ciklohexanon, klór-benzol, izoforon vagy ez erősen poláros oldószerke, így az N,N-dimetil-formamid, dimetil-szulfoxid, N-metil-pirrolidon vagy a víz.

Vizes készítményeket emulziókoncentrátumokból, diszperziókból, pasztákból, nedvesíthető porokból vagy vízzel diszpergálható granulátumokból víz hozzáadásával készíthetünk.

Emulziók, paszták vagy olajdiszperziók előállítására a hatóanyagokat magukban vagy olajban vagy oldószerben oldva, nedvesítő-, tapadást elősegítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószerke segítségével vízben homogenizálhatjuk. Előállíthatunk azonban hatóanyagból, nedvesítő-, tapadást elősegítő-, diszpergáló- vagy emulgeálószerből és adott esetben oldószerből vagy olajból álló és vízzel hígítható koncentrátumokat is.

Felületaktív anyagokként szerepelhetnek az aromás szulfonsavak, például a lignin-, fenol-, naftalin- és dibutil-naftalinszulfonsav, valamint a zsírsavak alkálifém-, alkáliföldfém- és ammóniumsói, az alkil- és alkil-aryl-szulfonátok, az alkil-, lauril-éter- és zsíralkohol-szulfátok, a szulfátzott hexa- hepta- és oktadekanolok sói, a zsíralkohol-glikol-éterek sói, a szulfonált naftalinak és származékainak formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, a naftalinnak, illetve a naftalinszulfonsavaknak fenollal és formaldehiddel képzett kondenzációs termékei, a poli(oxi-etilén)-oktil-fe-

nol-éterek, etoxilezett izooktil-, oktil- vagy nonil-fenol, az alkil-fenil- és a tributil-fenil-poliglikol-éterek, alkil-aril-poliéter-alkoholok, az izotridecyl-alkohol, a zsíralkoholoknak az etilén-oxiddal képzett kondenzációs termékei, etoxilezett ricinusolaj, a poli-(oxi-etilén)- és a poli(oxi-propilén)-alkil-éterek, a lauril-alkohol-poli-glikol-éter-acetát, a szorbitészter, lignin-szulfitszenny-lúgok vagy a metil-cellulóz.

Porokat, szóró- és porozószerkeket a hatóanyagoknak szilárd hordozóanyaggal való összekeverésével vagy összeőrlésével állíthatunk elő.

Granulátumokat, például bevont, impregnált és homogén granulátumokat a hatóanyagoknak a szilárd hordozóanyagon való megkötésével állíthatunk elő. Szilárd hordozóanyagok az ásványi termékek, így a szilikagél, kovasavak, kovasavgél, szilikátok, talkum, kaolin, mészkő, mész, kréta, bólsusz, lősz, agyag, dolomit, diatomaföld, a kalcium- és magnézium-szulfát, magnézium, örölt műanyagok, műtrágyák, így az ammónium-szulfát, -foszfát és -nitrát, a karbamid és a növényi termékek, így a gabonaliszt, fahéj-, fa- és csonthéjörlemények, a cellulózpor és egyéb szilárd hordozóanyagok.

A készítmények hatóanyag-tartalma általában 0,1–95, előnyösen 0,5–90 tömegszázalék.

Példák a találmány szerinti készítmények előállítására:

I. példa

90 tömegrész 1 sz. hatóanyagot elkeverünk 10 tömegrész N-metil- α -pirrolidonnal, és így olyan oldatot kapunk, amely a legfinomabb cseppekre eloszlatva alkalmazható.

II. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagot feloldunk 80 tömegrész xilolból, 8–10 mol etilén-oxidnak és 1 mol olajsav-N-monoetanol-amidnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből, 5 tömegrész dodecyl-benzolszulfonsav-kalciumsóból és 40 mol etilén-oxidnak és 1 mol ricinusolajnak 5 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegyben. A kapott oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntve és a vízben finoman eloszlatva 0,02 tömegszázalékos hatóanyag-tartalmú vizes diszperziót nyerünk.

III. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagot feloldunk 40 tömegrész ciklohexanonból, 30 tömegrész izobutanolból, 7 mol etilén-oxidnak és 1 mol izooktil-fenolnak 20 tömegrésznyi reakciótermékéből és 40 mol etilén-oxidnak és 1 mol ricinusolajnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegyben. A kapott oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntve, és a vízben finoman eloszlatva 0,02 tömegszázalékos hatóanyag-tartalmú vizes diszperziót nyerünk.

IV. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagot feloldunk 25 tömegrész ciklohexanonból, 65 tömegrész 210–280 °C forráspont-tartományú ásványolajfrakcióból és 40 mol etilén-oxidnak és 1 mol ricinusolajnak 10 tömegrésznyi reakciótermékéből álló elegyben. A kapott oldatot 100 000 tömegrész vízbe öntve, és a vízben finoman eloszlatva 0,02 tömegszázalékos hatóanyag-tartalmú vizes diszperziót nyerünk.

V. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagot 3 tömegrész diizobutil-naftalin- α -szulfonsav-nátriumsóval, szulfitszennylúgból származó 17 tömegrész ligninszulfonsav-nátriumsóval és 60 tömegrész porított kovasavgéllel jól összekeverünk és kalapácsos malomban összeőrölünk. A kapott keveréket 20 000 tömegrész vízben finoman eloszlatva 0,1 tömegszázalékos hatóanyag-tartalmú permetlét nyerünk.

VI. példa

3 tömegrész 1 sz. hatóanyagot elkeverünk 97 tömegrész finomszemcsés kaolinnal. Így 3 tömegszázalékos hatóanyag-tartalmú porozószeret nyerünk.

VII. példa

30 tömegrész 1 sz. hatóanyagot jól elkeverünk 92 tömegrész porított kovasavgél felületére porlasztott 8 tömegrész paraffinolajjal. Így a hatóanyagoknak jó tapadási képességet biztosítunk.

VIII. példa

20 tömegrész 1 sz. hatóanyagot 2 tömegrész dodecyl-benzolszulfonsav-kalciumsóval, 8 tömegrész zsíralkohol-poli-glikol-éterrel, 2 tömegrész fenol/karbamid/formaldehid kondenzátum nátriumsóval és 68 tömegrész paraffinos jellegű ásványolajjal alaposan elkeverve stabil olajos diszperziót nyerünk.

A készítmények alkalmazása történhet kikelés előtt vagy után. Ha bizonyos haszonnövények a hatóanyagokat csak kevésbé tűrik, úgy olyan kijuttatási technikát alkalmazhatunk amelynél a herbicidkészítményt a permetező készülékkel úgy permetezzük ki, hogy az az érzékeny haszonnövény leveleit lehetőleg ne érje, miközben a hatóanyagok az alul növekvő gyomnövények leveleire vagy a pusztá talajra jutnak (post-directed, lay-by).

A hatóanyagok felhasznált mennyisége a gyomirtás fajtájától, az évszaktól, a gyomnövény fajtájától és fejlődési stádiumától függően 0,001–1,0, előnyösen azonban 0,01–0,5 kg hatóanyag/ha.

Tekintettel az alkalmazási módok sokféleségére a találmány szerinti vegyületeket, illetve az ezeket hatóanyagként tartalmazó készítményeket nagy számú haszonnövénynél fel lehet használni a gyomnövények irtására. Ilyen haszonnövények lehetnek például a következők: *Allium cepa* (hagyma), *Ananas comosus* (ananász), *Arachis hypogaea* (földimogyoró), *Asparagus officinalis* (spárga), *Beta vulgaris* spp. *altissima* (cukorrépa), *Beta vulgaris* spp. *rapa* (takarmányrépa), *Brassica napus* var. *napus* (répa), *Brassica napus* var. *napobrassica* (karórépa), *Brassica rapa* var. *silvestris* (réparepce), *Camellia sinensis* (teacserje), *Carthamus tinctorius* (sáfrány), *Citrus limon* (citrom), *Citrus sinensis* (narancs), *Coffea arabica*, -*canephora*, -*liberica* (kávé), *Cucumis sativus* (uborka), *Cynodon dactylon* (bermudafű), *Daucus carota* (murok), *Elaeis guineensis* (olajpálma), *Fragaria vesca* (szamóca), *Glycine max* (szója), *Gossypium hirsutum*, -*arboreum*, -*herbaceum*, -*vitifolium* (gyapot), *Helianthus annuus* (napraforgó), *Hevea brasiliensis* (kaucsukfa), *Hordeum vulgare* (árpa), *Humulus lupulus* (komló), *Ipomoea batatas* (édesburgonya), *Juglans regia* (diófa), *Lens culinaris* (lencse), *Linum usitatissimum*

(rostlen), *Lycopersicon lycopersicum* (paradicsom), *Malus spp.* (alma), *Manihot esculenta* (manióka), *Medicago sativa* (lucerna), *Musa spp.* (banán), *Nicotiana tabacum*, -*rustica* (dohány), *Olea europaea* (olajfa), *Oryza sativa* (rizs), *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris* (borkorbab), *Picea abies* (luc), *Pinus spp.* (fenyő), *Pisum sativum* (borsó), *Prunus avium* (cseresznye), *Prunus persica* (őszibarack), *Pyrus communis* (körte), *Ribes sylvestre* (ribiszke), *Ribes uva-crispa* (egres), *Ricinus communis* (ricinus), *Saccharum officinarum* (cukornád), *Secale cereale* (rozs), *Solanum tuberosum* (burgonya), *Sorghum bicolor*, -*vulgare* (cirok), *Theobroma cacao* (kakaófa), *Trifolium pratense* (vöröshere), *Triticum aestivum* (búza), *Triticum durum* (durumbúza), *Vicia faba* (lóbab), *Vitis vinifera* (szőlő), *Zea mays* (kukorica). A hatásspektrum szélesítése céljából és szinergens hatások elérésére az (I) általános képletű triazinilcsoporttal szubsztituált szulfonil-karbamid-származékokat más gyomirtó- vagy növényi fejlődést szabályzó hatóanyagcsoportok számos képviselőjével össze lehet keverni, és együtt kijuttatni. Keverékpárterként szerepelhetnek például a diazinok, 4H-3,1-benzoxazin-származékok, benzotiadiazinonok, 2,6-dinitro-anilin-származékok, N-fenil-karbamátok, tiolkarbamátok, halogén-karbonsavak, triazinok, amidok, karbamidszármazékok, difenil-éter-származékok, triazinonok, uracilszármazékok, benzofuránszármazékok, ciklohexán-1,3-dion-származékok, kinolin karbonsavszármazékok, fenoxi- illetve heteroaril-oxi-fenil-propionsavak, sóik, észterek és amidjaik valamint más hatóanyagok.

Ezenkívül hasznos lehet az (I) általános képletű vegyületeket magukban vagy más gyomirtó szerekekkel való kombinációban még sok más növényvédő szerrel, például a kártevők vagy fitopatogén gombák, illetve -baktériumok leküzdésére szolgáló szerekek keverve együtt kijuttatni. Érdekes továbbá az ásványi sóoldatokkal való keverhetőség, amiket a táp- és nyomelemek hiányának leküzdésére lehet bevetni. A készítményekhez nem fitotoxikus olajokat vagy olajkoncentrátumokat is hozzáadhatunk.

Példák az (I) általános képletű vegyületek előállítására:

1. példa

2-Klór-1-N-[(4-metoxi-6/trifluor-metil/-1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]-benzolszulfonamid

4,0 g (21 mmól) 2-amino-4-metoxi-6-(trifluor-metil)-1,3,5-triazinnak 20 ml acetonitrillel készült oldatához 25 °C-on hozzáadunk 4,5 g (21 mmol) 2-klór-benzolszulfonil-izocianátot. Az így kapott oldatot 25 °C-on 21 óráig keverjük. Ezután a reakcióelegyből vákuumban, 40 °C-on az oldószert lehajtjuk, és a szilárd bepárlási maradékot dietil-éter/hexán = 1:1 térfogatarányú elegyével 3 órán át intenzíven keverjük. A kapott terméket leszívva és vákuumban 40 °C-on megszáritva 6,5 g cím szerinti vegyületet nyerünk (kitermelés: 75%).

Olvadáspontja: 166–168°C

2. példa

2-Klór-1-N-[(4-metoxi-6/trifluor-metil/-1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]- benzolszulfonamid-nátriumsó

Az I. példa cím szerinti vegyületéből 1,5 grammot (3,6 mmol) 10 ml metilén-dikloridban szuszpendálunk, és ehhez a szuszpenzióhoz 25 °C-on hozzáadjuk 0,66 g (3,6 mmol) 30 tömegszázalékos nátrium-metilátnak a metanolos oldatát. Az így képződő homogén oldatot 25 °C-on egy óráig keverjük. Az illékony komponenseknek 60 °C-on, vízsugárszivattyú által létesített vákuumban való eltávolítása után elméleti kitermeléssel nyerjük a cím szerinti vegyületet.

10 Bomlásponjtja: 220–224 °C

A fenti példákkal analóg módon nyerjük az alábbi 1. táblázatban felsorolt hatóanyagokat.

I. táblázat

(I) általános képletű vegyületek

Szám	R ¹	R ²	R ³	Olvadáspontja
1	CH ₃	Cl	H	166–169
2	CH ₃	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	H	108–110
3	CH ₃	CF ₃	H	164–169
4	CH ₃	Cl	H	220–224 (bomlik) Na-só
5	CH ₃	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	H	119 (bomlik) Na-só
6	CH ₃	O(CH ₂) ₂ OCH ₃	H	139 (bomlik) Ca-só
7	CH ₃	CF ₃	H	165 (bomlik) Na-só
8	CH ₃	Cl	6-Cl	168
9	CH ₃	Cl	H	160–163 (bomlik) Ca-só
10	CH ₃	Cl	H	232 (bomlik) K-só
11	CH ₃	Cl	6-CH ₃	140–144
12	CH ₃	Cl	5-Cl	151–156
13	CH ₃	F	H	162–164
14	CH ₃	Br	H	156–160
15	CH ₃	I	H	
16	CH ₃	F	H	>220 (bomlik) Na-só
17	CH ₃	F	H	>220 (bomlik) K-só
18	CH ₃	F	H	>20 (bomlik) Ca-só
19	CH ₃	F	6-F	177–180
20	CH ₃	F	6-F	180–200 (bomlik) Na-só
21	CH ₃	F	6-F	>220 (bomlik) K-só
22	CH ₃	F	6-F	155–159 (bomlik) Ca-só
23	C ₂ H ₅	Cl	3-Cl	155–157
24	CH ₃	Cl	3-Cl	175–177
25	C ₂ H ₅	Cl	3-Cl	197–200 (bomlik) Na-só
26	CH ₃	Cl	3-Cl	198–201 (bomlik) Na-só

Szám	R ¹	R ²	R ³	Olvadáspontja
27	CH ₃	Cl	6-CH ₃	175–178 (bomlik) Na-só
28	CH ₃	Cl	6-CH ₃	180–183 K-só
29	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	176–177
30	CH ₃	SO ₂ CH ₃	H	186–188 Na-só
31	CH ₃	Cl	3-Cl	>220 (bomlik) K-só
32	C ₂ H ₅	SO ₂ CH ₃	H	164–165
33	C ₂ H ₅	Cl	H	149–151
34	CH ₃	CF ₃	6-CH ₃	149–150
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	200 (bomlik) Na-só
36	CH ₃	CF ₃	H	211 (bomlik) Ca-só
37	CH ₃	SO ₂ C ₂ H ₅	H	152–155
38	CH ₃	SO ₂ -n-C ₃ H ₇	H	181–182
39	CH ₃	SO ₂ -i-C ₃ H ₇	H	173–177

A fenti példákkal analóg módon állíthatjuk elő továbbá az alábbiakban felsorolt vegyületeket is:

Olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátriumsók, amelyek képletében R¹ metilcsoportot, R² klóratomot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etilcsoportot jelent;

olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátriumsók, amelyek képletében R¹ etilcsoportot, R² klóratomot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etil-, csoportot jelent;

olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátriumsók, amelyek képletében R¹ metilcsoportot, R² trifluor-metil-csoportot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etilcsoportot jelent;

olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátriumsók, amelyek képletében R¹ metil- vagy etilcsoportot, R² 2-metoxi-etoxi-csoportot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etilcsoportot jelent;

olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátriumsók, amelyek képletében R¹ metil- vagy etilcsoportot, R² metil-szulfonil-csoportot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etilcsoportot jelent;

olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátriumsók, amelyek képletében R¹ metil- vagy etilcsoportot, R² etil-szulfonil-csoportot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etil-, csoportot jelent;

olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátriumsók, amelyek képletében R¹ metil- vagy etilcsoportot, R² n-propil-szulfonil-csoportot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etil-, csoportot jelent;

olyan (I) általános képletű vegyületek, illetve nátri-

umsók, amelyek képletében R¹ metil- vagy etilcsoportot, R² izopropil-szulfonil-csoportot és R³ a fenilgyűrű tetszőleges szabad helyzetében hidrogén-, fluor-, klóratomot, metil-, etilcsoportot jelent.

5 Hatástani példák:

Az (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-aminokarbonil]-benzolszulfonamid-származékoknak a vizsgált növények fejlődésére kifejtett hatását az alábbi üvegházi kísérletek mutatják.

10 A növények tenyészvényeként 300 ml térfogatú műanyag virágcserepek szolgáltak, amelyekben szubsztrátumként 3,0 % humuszt tartalmazó agyagos homok volt. A vizsgált növények magvait fajtánként elválasztva sekélyen elvetettük.

15 A kikelés utáni kezelés céljából vagy a közvetlenül elvetett és ugyanabban a tenyészvényben felnevelt növényeket választottuk ki, vagy pedig ezeket előbb csíranövényekként elválasztva neveltük fel és a kezelés előtt néhány nappal a kísérleti tenyészvénybe átültettük.

20 Fajtájuktól függően a kísérleti növényeket csak 3–15 cm-es magasságig hagytuk megnőni, és csak ezután kezeltük őket a vízben, mint diszperziós közegben szuszpendált vagy emulgeált hatóanyagokkal, amelyeket 25 finoman porlasztó permetezőkészülékkel juttattunk ki. A kikelés utáni kezeléseknél a felhasznált mennyiség 0,06 illetve 0,03 kg hatóanyag/ha volt.

Ezután a kísérleti tenyészvényeket üvegházba állítottuk, ahol a meleget kedvelő fajoknak 20–35 °C-ot, a mérsékeltébb klímájúaknak pedig 10–20 °C-ot biztosítottunk. A kísérlet időtartama 2–4 hét volt. Ezalatt az idő alatt a növényeket gondoztuk, és az egyes kezelésekre adott válaszaikat kiértékeljük.

A kiértékelés 0–100% beosztású skála alapján történt. Ennél a 100% azt jelenti, hogy a növény nem kelt ki, illetve hogy legalább a föld feletti részei teljesen elpusztultak; a 0% viszont azt jelenti, hogy a növény normálisan kelt ki, illetve hogy a növény egyáltalán nem károsodott.

40 Az üvegházi kísérletekhez a következő növényfajokat használtuk: *Amaranthus retroflexus* (szőröslevelű disznópáréj), *Chenopodium album* (fehér libatop), *Chrysanthemum* (margitvirág), *Galium aparine* (ragadós galaj), *Stellaria media* (tyúkhúr), *Triticum aestivum* (tavaszi búza), *Zea mays* (kukorica).

45 Kikelés utáni alkalmazásban és a hatóanyagot 0,06 illetve 0,03 kg hatóanyag/ha mennyiségben felhasználva az 1. számú hatóanyag nagyon jól leküzdí a széles levelű gyomnövényeket, miközben a búza- és kukoricavetésben feltűnően nagy szelektivitást mutat.

A következő táblázat olyan biológiai vizsgálatok eredményeit foglalja össze, amelyekben a találmány szerinti hatóanyagot, az 1. példa cím szerinti vegyületét az US 4 169 719 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból ismert (B) képletű hatóanyaggal hasonlítottuk össze.

55 A herbicid hatások összehasonlítása az 1. példa cím szerinti vegyületénél és a (B) képletű összehasonlító hatóanyagnál, a hatóanyagokat kikelés után, 0,06 illetve 0,03 kg hatóanyag/ha mennyiségben, üvegházban alkalmazva.

Vizsgált növény	Károsodás (%)			
	Felhasznált mennyiségek		(kg hatóanyag/ha)	
	1. példa		(B)	
	0,06	0,03	0,06	0,03
Amaranthus retroflexus	65	65	75	75
Galium aparine	98	98	90	85
Chenopodium album	75	70	75	70
Oryza sativa (rizs)	20	0	90	80

A 2. és a 3. táblázatban a találmány szerinti 1, illetve 3. számú hatóanyagot hasonlítottuk össze az US-P 4 127 405 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásból ismert (G), illetve (H) képletű összehasonlító hatóanyaggal.

Az összehasonlítási kísérlet eredményei mutatják a meglepően nagy szelektivitást.

Az ismert vegyületek a kukorica-haszonnövény esetében elfogadhatatlanul nagy – 85, illetve 70%-os – károsodást okoznak. Ezzel szemben az 1., illetve 3. számú hatóanyagok ugyanolyan jó vagy jobb herbicid hatás mellett, a haszonnövényt csak 10%-osan károsítják.

2. táblázat

A (G) képletű összehasonlító hatóanyag és az 1. számú hatóanyag herbicid hatásának összehasonlítása, a hatóanyagokat kikelés után, 0,03 kg hatóanyag/ha mennyiségben, üvegházban alkalmazva.

Vizsgált növény	1. példa	Károsodás (%) (G)
Zea mays	10	85
Gyomnövények:		
Amaranthus retroflexus	90	90
Galium aparine	80	74

3. táblázat

A (H) képletű összehasonlító hatóanyag és a 3. számú hatóanyag herbicid hatásának összehasonlítása, a hatóanyagokat kikelés után, 0,06 illetve 0,03 kg hatóanyag/ha mennyiségben, üvegházban alkalmazva

Vizsgált növény	Károsodás (%)			
	Felhasznált mennyiségek		(kg hatóanyag/ha)	
	3. példa		(H)	
	0,06	0,03	0,06	0,03
Zea mays	10	10	70	70
Gyomnövények:				
Amaranthus retroflexus	90	90	90	90
Galium aparine	95	60	10	0
Chenopodium album	98	98	98	98
Sinapis alba	95	90	90	90

Az érzékeny haszonnövényeknél, így a rizsnél, a tavaszi búzánál és a kukoricánál kiemelkedő szelektivitást értünk el a találmány szerinti 7. számú hatóanyaggal, mint azt a következő 4. és 5. táblázatokban összeállított eredmények mutatják.

4. táblázat

Széles levelű gyomnövények leküzdése a kukorica- és a tavaszi búzavetésben, és ezzel egyidejűleg ezeknek a haszonnövényeknek a hatóanyaggal szemben mutatott tűrőképessége, a 7. számú hatóanyagot kikelés után, 0,015 kg hatóanyag/ha mennyiségben, üvegházban alkalmazva.

Vizsgált növény	Károsodás (%)
Triticum aestivum	10
Zea mays	15
Gyomnövények:	
Amaranthus retroflexus	90
Chenopodium album	75
Stellaria media	100

5. táblázat

Széles levelű gyomnövények leküzdése a rizsültetvényben, és ezzel egyidejűleg ennek a haszonnövénynek a hatóanyaggal szemben mutatott tűrőképessége, a 7. számú hatóanyagot kikelés után, 0,015 kg hatóanyag/ha mennyiségben, üvegházban alkalmazva.

Vizsgált növény	Károsodás (%)
Oryza sativa	10
Gyomnövények:	
Amaranthus retroflexus	95
Sinapis alba	70
Stellaria media	100

Egy további kísérletben összehasonlítottuk a 7. számú hatóanyagnak és a (H) képletű összehasonlító hatóanyag nátriumsójának herbicid hatását. A kapott eredményeket a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat

A herbicid hatások összehasonlítása a 7. számú hatóanyagnál és a (H) képletű összehasonlító hatóanyag Nátriumsójánál, a hatóanyagokat kikelés után, 0,06 illetve 0,03 kg hatóanyag/ha mennyiségben, üvegházban alkalmazva.

Vizsgált növény	Károsodás (%)			
	Felhasznált mennyiségek		(kg hatóanyag/ha)	
	7. példa		(H)-Na-só	
	0,06	0,03	0,06	0,03
Zea mays	10	0	100	100
Gyomnövények:				
Amaranthus retroflexus	100	100	90	90
Galium aparine	98	98	70	60
Chenopodium album	100	100	100	100

A kísérleti eredmények egyértelműen szemléltetik a találmány szerinti hatóanyagoknak a meglepően nagy szelektivitását és kiváló herbicid hatását.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként 0,1–95 tömeg% (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]-benzolszulfonamid-származékot – a képletben

R¹ jelentése metil- vagy etilcsoport,

R² jelentése halogénatom, 1–3 szénatomos alkil-szulfonil-, trifluor-metil- vagy 2-metoxi-etoxi-csoport, és

R³ jelentése hidrogén-, fluor-, klóratom, metil- vagy etilcsoport – vagy mezőgazdaságilag alkalmazható sóját tartalmazza a herbicid készítmények szokásos segédanyagaival együtt.

2. Az 1. igénypont szerinti herbicid készítmény, *azzal jellemezve*, hogy hatóanyagként olyan (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]-benzolszulfonamid-származékot tartalmaz, amelynek képletében R² klóratom.

3. Eljárás. (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]-benzolszulfonamid-származékok – a képletben

R¹ jelentése metil- vagy etilcsoport,

R² jelentése halogénatom, 1–3 szénatomos alkil-szulfonil-, trifluor-metil- vagy 2-metoxi-etoxi-csoport, és

5 R³ jelentése hidrogén-, fluor-, klóratom, metil- vagy etilcsoport – és mezőgazdaságilag alkalmazható sóik előállítására, *azzal jellemezve*, hogy egy (II) általános képletű szulfonil-izocianátot – a képletben R² és R³ a fenti jelentésű – közömbös szerves oldószer jelenlétében sztöchiometrikus mennyiségű (III) általános képletű 2-amino-1,3,5-triazin-származékkal – a képletben R¹ a fenti jelentésű – reagáltatunk, és kívánt esetben a kapott (I) általános képletű vegyületet mezőgazdaságilag alkalmazható sójává átalakítjuk.

10 4. Eljárás gyomok irtására, *azzal jellemezve*, hogy a gyomokat és/vagy életterüket 0,001–1,0 kg/ha (I) általános képletű N-[(1,3,5-triazin-2-il)-amino-karbonil]-benzolszulfonamid-származéknak – a képletben

20 R¹ jelentése metil- vagy etilcsoport,

R² jelentése halogénatom, 1–3 szénatomos alkil-szulfonil-, trifluor-metil- vagy 2-metoxi-etoxi-csoport, és

25 R³ jelentése hidrogén-, fluor-, klóratom, metil- vagy etilcsoport – vagy mezőgazdaságilag alkalmazható sójának megfelelő mennyiségű 1. igénypont szerinti herbicid készítménnyel kezeljük.

