

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

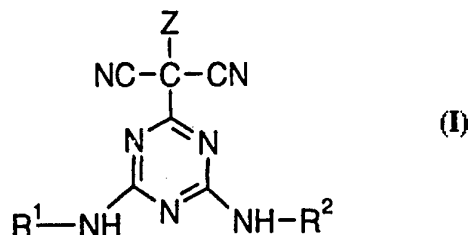
| | | |
|---|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 251/18, A01N 43/70, C07D 251/16, 251/22, 251/24 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/06642 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. März 1995 (09.03.95) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02790</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 1994 (23.08.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 29 598.3 2. September 1993 (02.09.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECK, Gunther [DE/DE]; Am Mittelberg 19, D-51375 Leverkusen (DE). HEITZER, Helmut [DE/DE]; Höhenstrasse 84, D-51381 Leverkusen (DE). BAASNER, Bernd [DE/DE]; Wagnerstrasse 83, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheiderstrasse 154b, D-51381 Leverkusen (DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a, D-51371 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, LK, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p> | |

(54) Title: MALODINITRIL-SUBSTITUTED 1,3,5-TRIAZIN-DIAMINES WITH HERBICIDAL ACTIVITY

(54) Bezeichnung: MALODINITRIL-SUBSTITUIERTE 1,3,5-TRIAZIN-DIAMINE MIT HERBIZIDER WIRKUNG

(57) Abstract

New malodinitril-substituted 1,3,5-triazin-diamines have the formula (I), in which R¹ and R² are the same or different and stand for alkyl, cycloalkyl, alkoxyalkyl, cyanalkyl, alkyl halide or possibly halogen- or alkyl-substituted phenylalkyl; and Z stands for a saturated or unsaturated aliphatic residue, possibly halogen-substituted phenylalkyl or possibly halogen-substituted phenyl. Also disclosed are several processes and new intermediary products for preparing said compounds and their use as herbicides.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die neuen Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazin-diamine der Formel (I), in welcher R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanalkyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl substituiertes Phenylalkyl stehen und Z für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenyl steht, mehrere Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauretanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LK | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

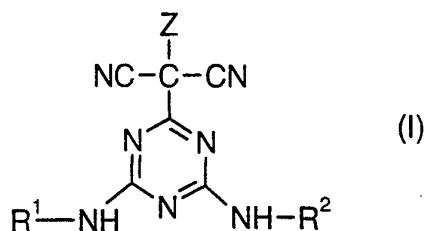
Malodinitril-substituierte 1,3,5-Triazin-diamine mit herbizider Wirkung

Die Erfindung betrifft die neuen Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazin-diamine,
5 mehrere Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre
Verwendung als Herbizide.

Es ist bereits seit langem bekannt, daß bestimmte 1,3,5-Triazinderivate als Herbizide
eingesetzt werden können. Besondere praktische Bedeutung hat z.B. das 6-Chlor-N-
ethyl-N'-isopropyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (Atrazin) erlangt, welches bekannter-
10 maßen für die Unkrautbekämpfung in Maiskulturen verwendet werden kann (vgl. z.B.
"Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Band 5 - Herbizide,
herausgegeben von R. Wegler, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, 1977,
Seiten 336-352).

Atrazin ist aber gegen hirseartige Gräser, z.B. Echinochloa, Digitaria, Setaria etc.
15 nicht bzw. nicht voll wirksam.

Es wurden nun die neuen Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazin-diamine der allge-
meinen Formel (I) gefunden,



in welcher

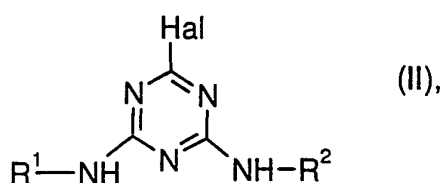
20 R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl,
Cyanalkyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl
substituiertes Phenylalkyl stehen und

- 2 -

Z für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen-substituiertes Phenyl steht.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazin-diamine der obigen Formel (I) erhält, wenn man

a) Halogen-1,3,5-triazin-diamine der allgemeinen Formel (II)

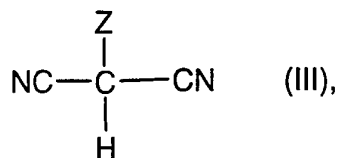


in welcher

Hal für Chlor oder Fluor steht und

10 R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem 2-substituierten Malodinitril-Derivat der Formel (III)



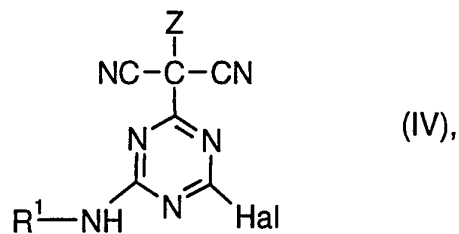
in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

15 in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt (Verfahren A), oder wenn man

- 3 -

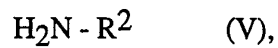
- b) Malodinitril-substituierte Halogen-1,3,5-triazin-amine der Formel (IV)



in welcher

Hal, R¹ und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

- 5 in an sich bekannter Weise mit der etwa äquimolaren Menge eines Amins der Formel (V)

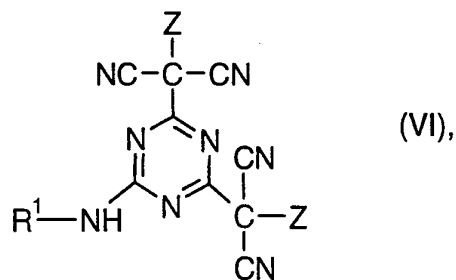


in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat,

- 10 in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren B), oder wenn man

- c) zweifach Malodinitril-substituierte 1,3,5-Triazin-amine der Formel (VI)

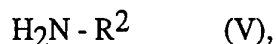


in welcher

- 15 R¹ und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

- 4 -

mit der etwa äquimolaren Menge eines Amins der Formel (V)



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren C).

Außerdem wurde gefunden, daß die neuen Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazin-
diamine der allgemeinen Formel (I) starke herbizide Eigenschaften aufweisen.

Überraschenderweise haben die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine bessere selektive
Wirkung und ein breiteres Wirkungsspektrum als die vorbekannten 1,3,5-Triazin-
10 diamine. Insbesondere hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen
bestimmte Schadgräser erheblich besser wirksam sind als das vorbekannte Atrazin.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen bevorzugt,
in welchen

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 -
15 C_4 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl, Cyan- C_1 - C_4 -alkyl, Fluor- C_2 - C_8 -alkyl mit 1 bis 9 F-
Atomen, Chlor-fluor- C_2 - C_8 -alkyl mit bis zu insgesamt 9 Chlor- und Fluor-
atomen, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkynyl, oder gegebenenfalls halogensubstitu-
iertes oder (C_1 - C_4 -alkyl)-substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl stehen und

Z für C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, gegebenenfalls halogensubsti-
20 tuiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl oder gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl
steht.

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), in denen

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Cycloalkyl, C_1 -
25 C_2 -Alkoxy- C_2 - C_3 -alkyl, Cyan- C_1 - C_3 -alkyl, Fluor- C_2 - C_4 -alkyl mit 1 bis 4 F-
Atomen, Chlor-fluor- C_2 - C_4 -alkyl mit bis zu insgesamt 4 Chlor- und

- 5 -

Fluoratomen, C₃-C₄-Alkenyl oder gegebenenfalls Chlor- oder Methyl-substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkyl stehen und

- Z für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, gegebenenfalls Chlor-substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder gegebenenfalls Chlor-substituiertes Phenyl steht.

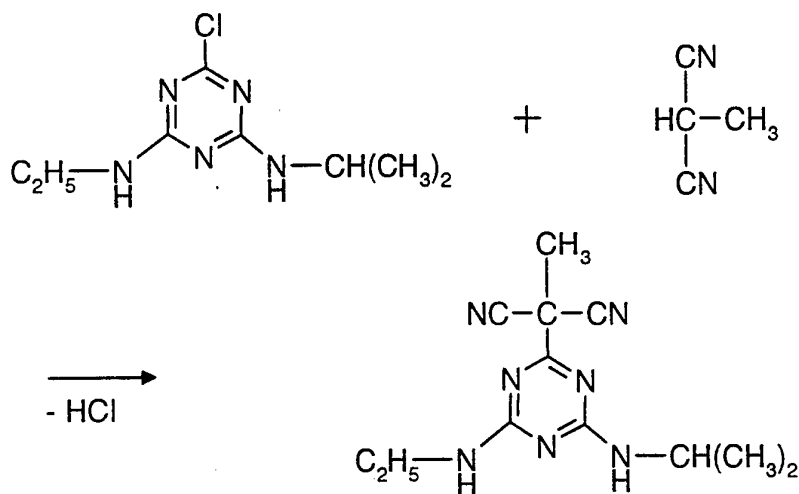
Von ganz besonderem Interesse sind solche Verbindungen der Formel (I), in welchen R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Cycloalkyl oder Fluor-C₂-C₄-alkyl mit 1 bis 4 F-Atomen stehen und

Z für C₁-C₄-Alkyl steht.

- 10 Die oben aufgeführten allgemeinen oder im Vorzugsbereich angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen Bereichen bevorzugter Verbindungen, beliebig kombiniert werden.

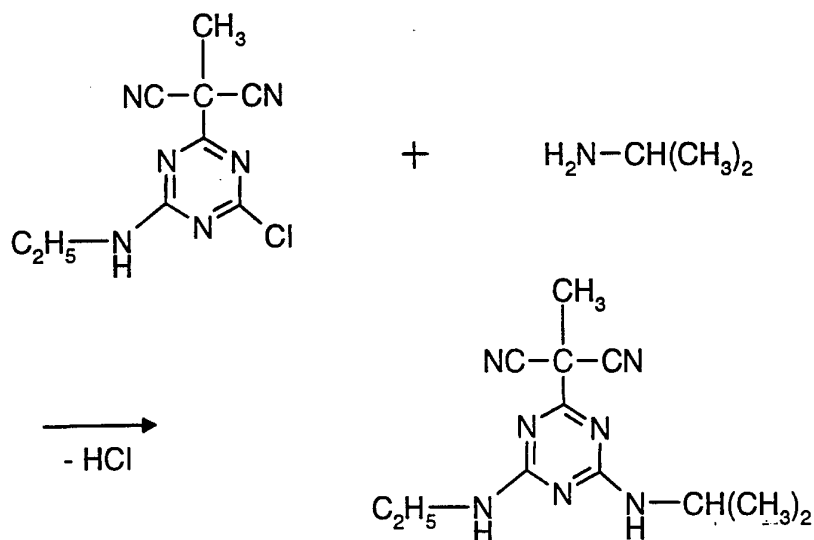
- 15 Verwendet man gemäß Verfahren A beispielsweise 6-Chlor-N-ethyl-N'-isopropyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (Atrazin) und 2-Methyl-malodinitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die nach Verfahren A als Ausgangsverbindungen verwendeten Halogen-1,3,5-triazin-diamine der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. DE-A-32 18 966; DE-A-39 00 300; EP-A-73 974).

Die nach Verfahren A als Ausgangsverbindungen verwendeten 2-substituierten Malodinitril-Derivate der Formel (III) sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

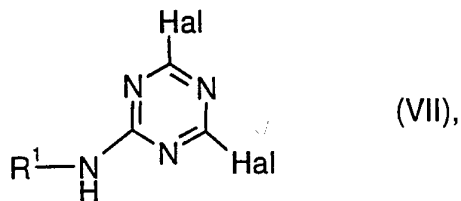
Verwendet man gemäß Verfahren B beispielsweise die Verbindung der Formel (IV) mit $R^1 = \text{Ethyl}$, $\text{Hal} = \text{Chlor}$ und $Z = \text{Methyl}$ sowie Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



10

Die nach Verfahren B als Ausgangsverbindungen verwendeten Malodinitril-substituierten Halogen-1,3,5-triazin-amine der Formel (IV) sind neu. Sie können hergestellt werden, indem man

a) Dihalogen-1,3,5-triazin-amine der Formel (VII)



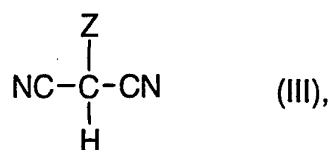
15

- 7 -

in welcher

Hal und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit der etwa äquimolaren Menge eines 2-substituierten Malodinitril-Derivats der Formel (III)



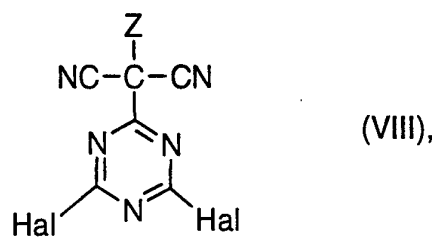
5

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren D), oder wenn man

10 b) Malodinitril-substituierte Dihalogen-1,3,5-triazine der Formel (VIII)

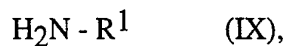


in welcher

Hal und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in an sich bekannter Weise mit der etwa äquimolaren Menge eines Amins der Formel (IX)

15

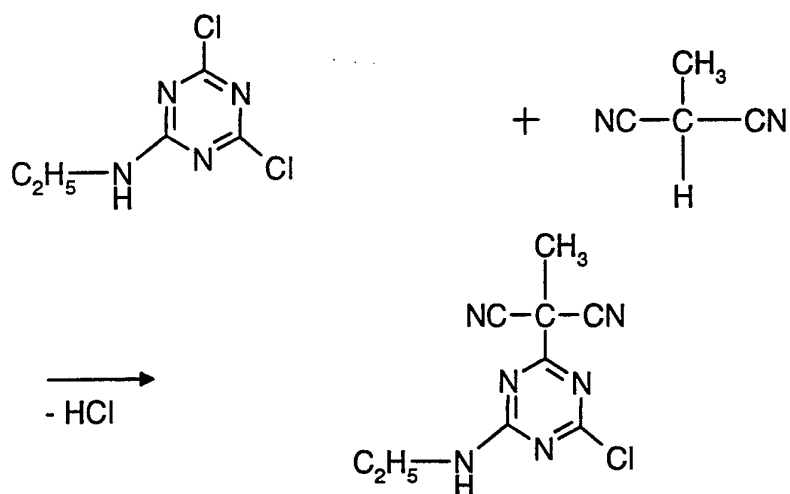


in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren E).

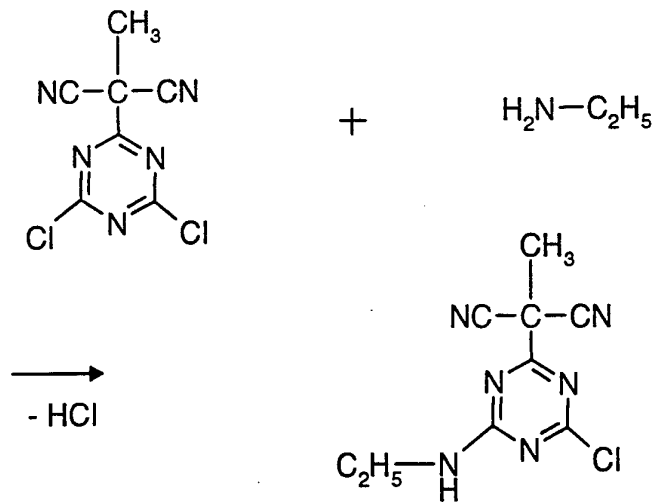
5 Verwendet man gemäß Verfahren D beispielsweise 4,6-Dichlor-N-ethyl-1,3,5-triazin-2-amin und 2-Methyl-malodinitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



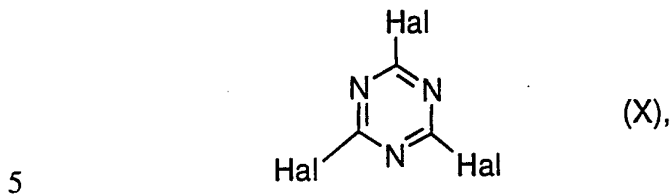
10 Die nach dem Verfahren D als Ausgangsverbindungen verwendeten Dihalogen-1,3,5-triazin-amine der Formel (VII) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Verwendet man gemäß Verfahren E beispielsweise die Verbindung der Formel (VIII) mit Hal = Chlor und Z = Methyl sowie Ethylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

- 9 -



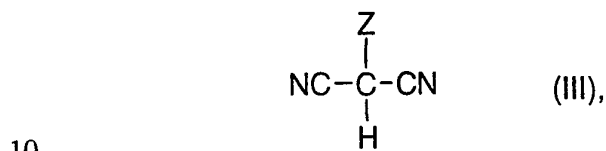
Die nach Verfahren E als Ausgangsverbindungen verwendeten Malodinitril-substituierten Dihalogen-1,3,5-triazine der Formel (VIII) sind neu. Sie können hergestellt werden, indem man ein Cyanurhalogenid der Formel (X)



in welcher

Hal die oben angegebene Bedeutung hat,

mit der etwa äquimolaren Menge eines 2-substituierten Malodinitril-Derivats der Formel (III)



in welcher

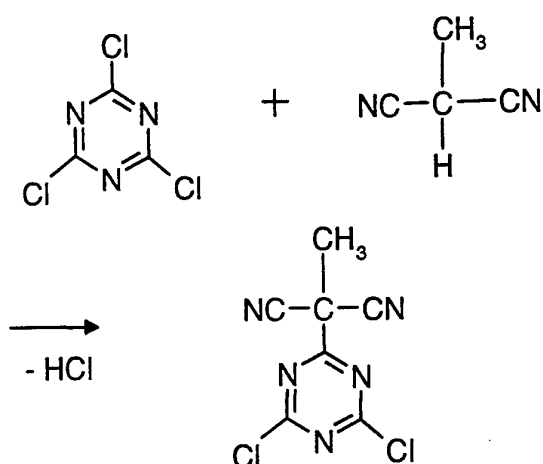
Z die oben angegebene Bedeutung hat,

- 10 -

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren F).

Verwendet man gemäß Verfahren F beispielsweise Cyanurchlorid und 2-Methylmalodinitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende

5 Formelschema skizziert werden:

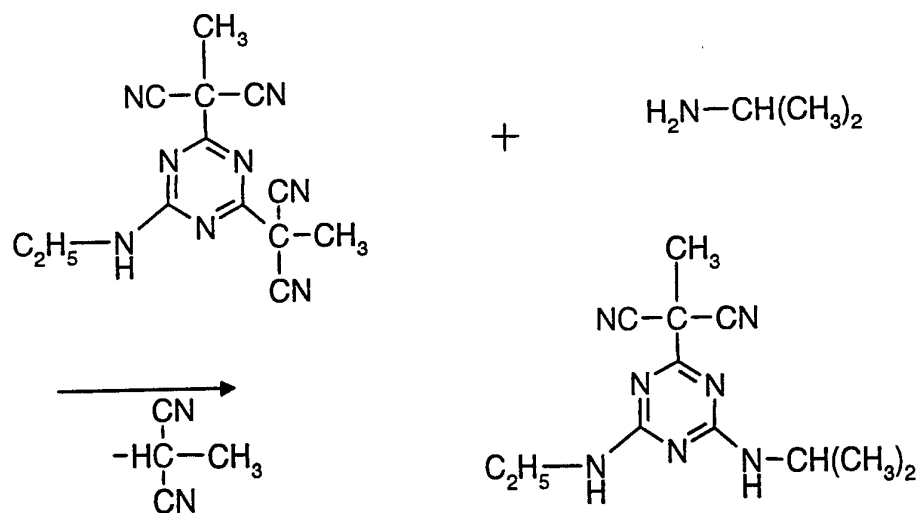


Die nach Verfahren F als Ausgangsverbindungen verwendeten Cyanurhalogenide der Formel (X) sind seit langem bekannt.

Verwendet man gemäß Verfahren C beispielsweise die Verbindung der Formel (VI) mit R¹ = Ethyl und Z = Methyl sowie Isopropylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

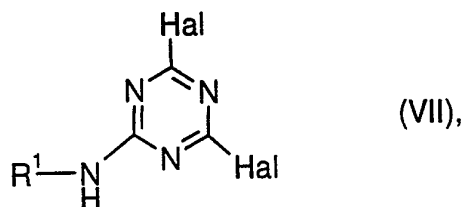
10

- 11 -



Die nach dem Verfahren C als Ausgangsverbindungen verwendeten zweifach Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazin-amine der Formel (VI) sind neu. Sie können hergestellt werden, indem man

- 5 a) Dihalog-1,3,5-triazin-amine der Formel (VII)

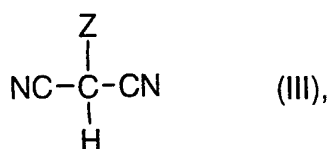


in welcher

Hal und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit der etwa zweifach molaren Menge eines 2-substituierten Malodinitril-Derivats der Formel (III)

10



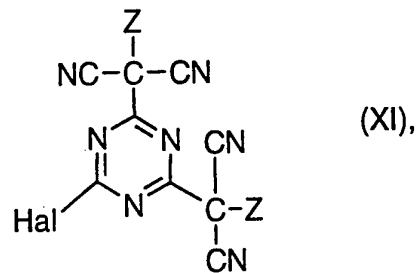
in welcher

- 12 -

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren G), oder wenn man

b) zweifach Malodinitril-substituierte Halogen-1,3,5-triazine der Formel (XI)



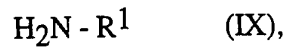
5

in welcher

Hal und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in an sich bekannter Weise mit der etwa äquimolaren Menge eines Amins der Formel (IX)

10

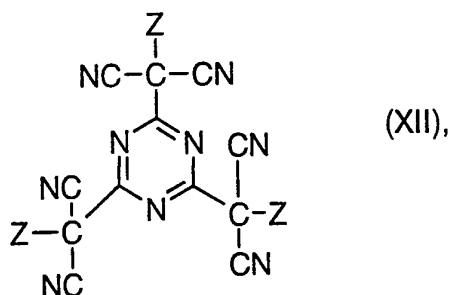


in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren H), oder wenn man

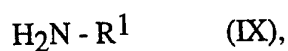
- c) dreifach Malodinitril-substituierte 1,3,5-Triazine der Formel (XII)



in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

- 5 mit der etwa äquimolaren Menge eines Amins der Formel (IX)



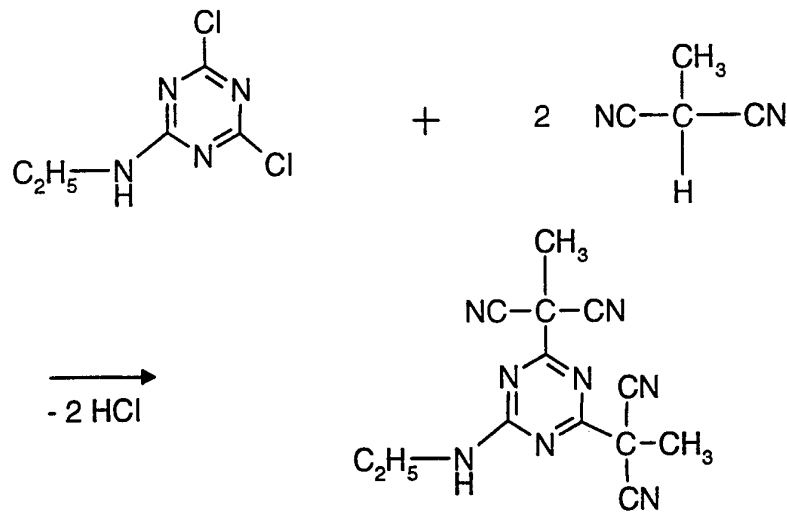
in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

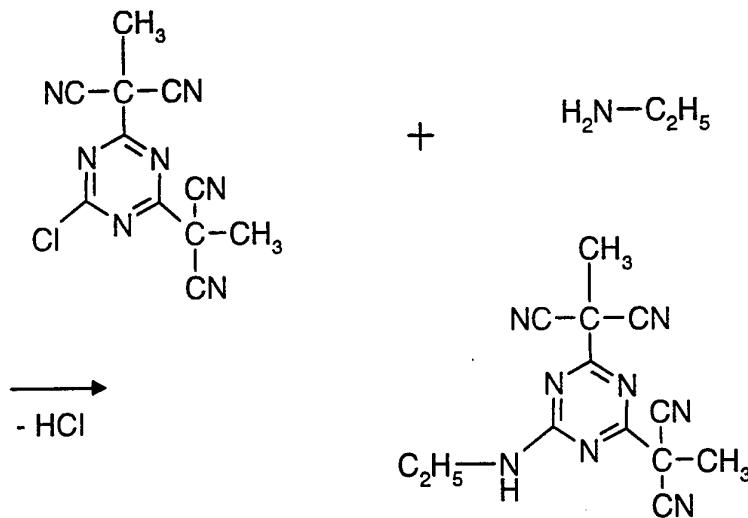
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt (Verfahren J).

- 10 Verwendet man gemäß Verfahren G beispielsweise 4,6-Dichlor-N-ethyl-1,3,5-triazin-2-amin und 2-Methyl-malodinitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

- 14 -



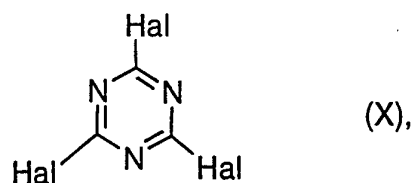
Verwendet man gemäß Verfahren H beispielsweise die Verbindung der Formel (XI) mit Hal = Chlor und Z = Methyl sowie Ethylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



5

Die nach dem Verfahren H als Ausgangsverbindungen verwendeten zweifach Malodinitril-substituierten Halogen-1,3,5-Triazine der Formel (XI) sind neu. Sie können hergestellt werden, indem man ein Cyanurhalogenid der Formel (X)

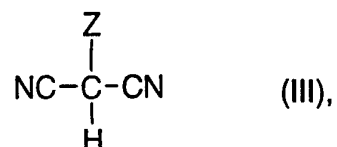
- 15 -



in welcher

Hal die oben angegebene Bedeutung hat,

mit der etwa zweifach molaren Menge eines 2-substituierten Malodinitril-Derivats der
 5 Formel (III)



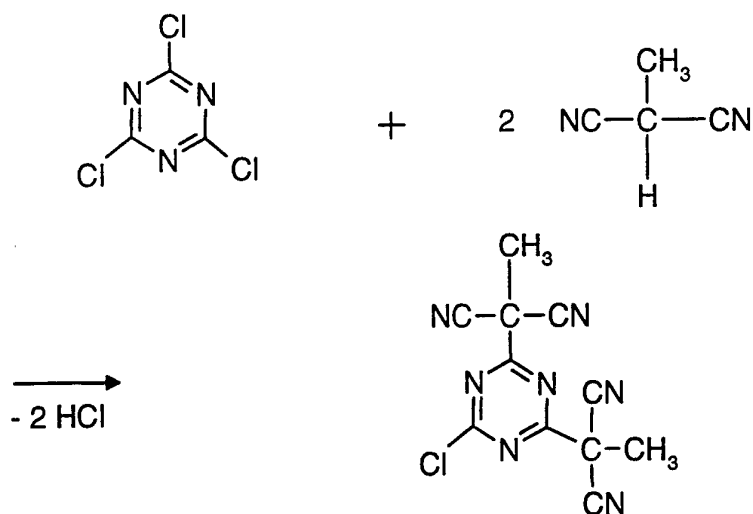
in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

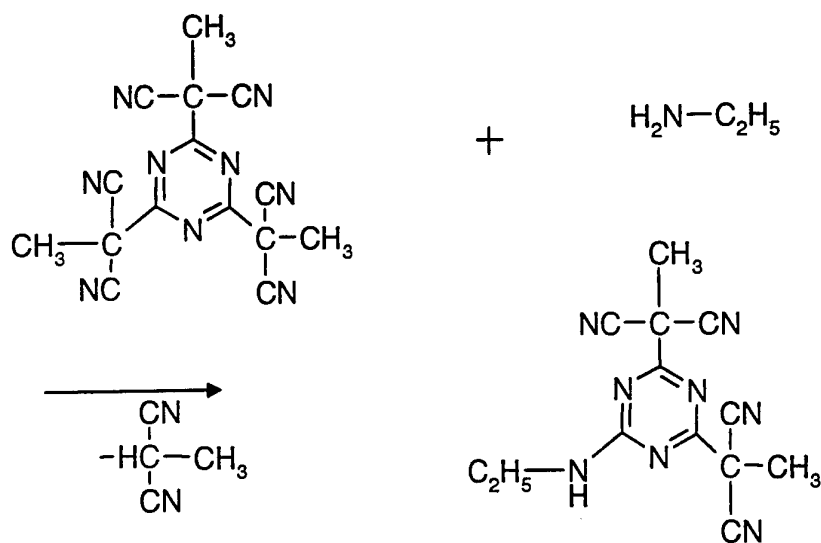
in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 10 Verdünnungsmittels umsetzt (Verfahren K).

Verwendet man gemäß Verfahren K beispielsweise Cyanurchlorid und 2-Methylmalodinitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

- 16 -



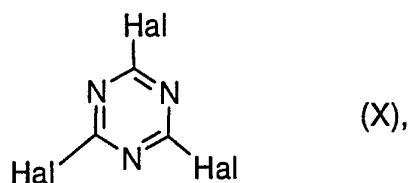
Verwendet man gemäß Verfahren J beispielsweise die Verbindung der Formel (XII) mit Z = Methyl sowie Ethylamin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:



5

Die nach dem Verfahren J als Ausgangsverbindungen verwendeten dreifach Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazine der Formel (XII) sind neu. Sie können hergestellt werden, indem man ein Cyanurhalogenid der Formel (X)

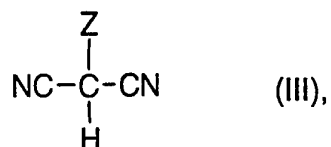
- 17 -



in welcher

Hal die oben angegebene Bedeutung hat,

mit der etwa dreifach molaren Menge eines 2-substituierten Malodinitril-Derivats der
 5 Formel (III)



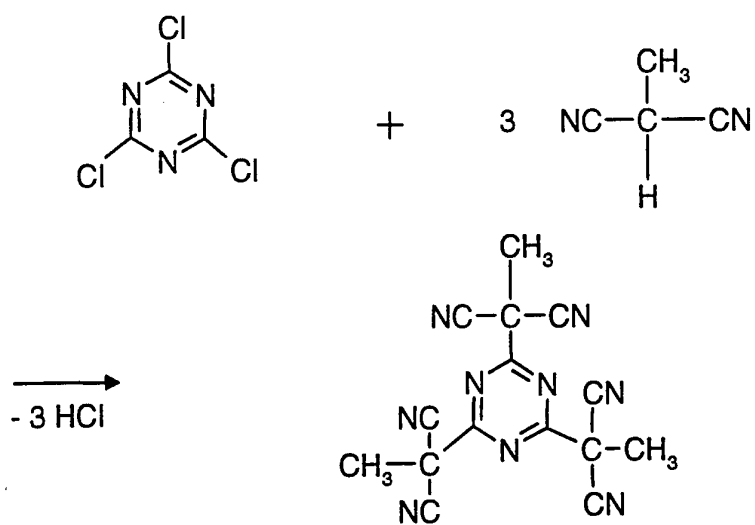
in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 10 Verdünnungsmittels umgesetzt (Verfahren L).

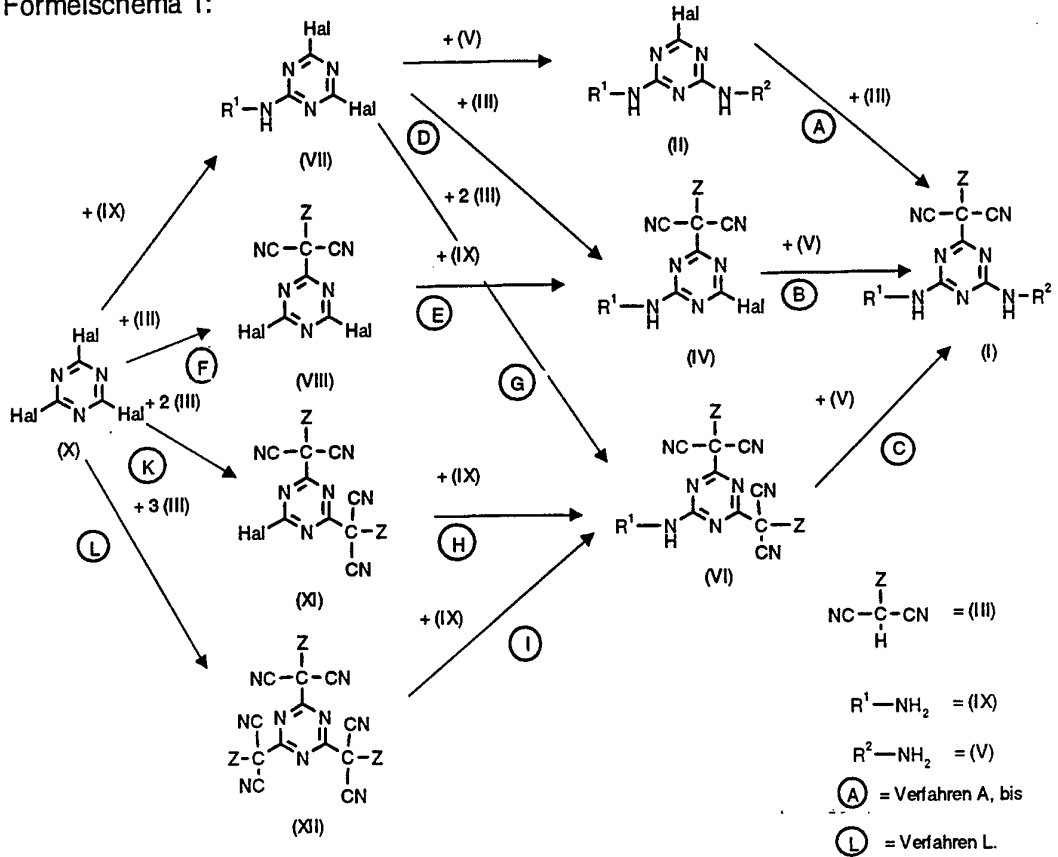
Verwendet man gemäß Verfahren L beispielsweise Cyanurchlorid und 2-Methylmalodinitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema skizziert werden:

- 18 -



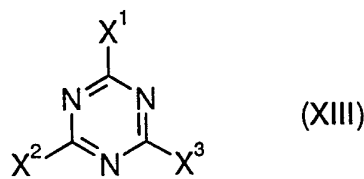
Eine Übersicht über die Verbindungsgruppen (I) bis (XII) mit den dazugehörigen Herstellungsverfahren A bis L gibt das folgende Formelschema 1:

Formelschema 1:



5

Neu sind hierin außer den Endprodukten der Formel (I) auch die Zwischenprodukte der Formeln (IV), (VI), (VIII), (XI) und (XII). Die neuen Zwischenprodukte sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung und können als dreifach substituierte s-Triazinderivate durch die folgende Strukturformel (XIII) zusammengefaßt werden:



in welcher

- (a) X¹ für -C(CN)₂-Z steht,
X² für -NH-R¹ steht und
X³ für Cl oder F steht (IV);
- 5
- (b) X¹ und X² für -C(CN)₂-Z stehen und
X³ für -NH-R¹ steht (VI);
- (c) X¹ für -C(CN)₂-Z steht und
10 X² und X³ für Cl oder F stehen (VIII);
- (d) X¹ und X² für -C(CN)₂-Z stehen und
X³ für Cl oder F steht (XI); und
- 15 (e) X¹, X² und X³ für -C(CN)₂-Z stehen (XII),

wobei

- R¹ für Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanalkyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl substituiertes Phenylalkyl steht und
- Z für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest, gegebenenfalls
20 durch Halogen substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenyl steht.

Auch die neuen Herstellungsverfahren A bis L sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Während es sich bei den Verfahren B, E und H um sogenannte Analogieverfahren handelt, dürften die übrigen Verfahren A, C, D, F, G, I, K und L als solche
25 erfinderisch sein; dies gilt insbesondere für die beiden Verfahren C und I, welche durch eine neuartige nukleophile Austauschreaktion am Triazin-Ringsystem (Verdrängung des Malodinitrilrestes durch primäre aliphatische Amine) gekennzeichnet sind.

Die Amine der Formeln (V) bzw. (IX) sind bekannt. Geeignete Vertreter sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Allyl- und Benzylamin, ferner Cyclopropylamin, 1,1-Dimethylpropin-2-ylamin, 1-Phenylethylamin, 1-Methyl-1-phenylethylamin, 1-(4-Chlorphenyl)-ethylamin, 1-(2-Chlorphenyl)-ethylamin, 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-ethylamin, 1-Cyan-1-methyl-ethylamin, 2-Methoxy-ethylamin, 3-Methoxy-propylamin, 4-Methoxy-butylamin, 2-Chlorethylamin, 2,2,2-Trichlorethylamin, 2,2,2-Trifluorethylamin, (D-), (L-) und racemisches 2-Amino-1,1,1-trifluorpropan, Pentafluorethylamin, 3,3,3-Trifluorpropylamin, 4,4,4-Trifluor-n-butylamin, 1-(Trifluormethyl)-n-propylamin, 1-(Trifluormethyl)-n-butylamin, 1-(Trifluormethyl)-n-pentylamin, 1-(Trifluormethyl)-2-methylpropylamin, 3-Fluor-3,3-dichlor-n-propylamin, 3-Fluor-3-chlor-n-propylamin, 2,2-Difluorpropylamin oder 2,3,3,3-Tetrafluor-2-chlor-propylamin (bezüglich der F-haltigen Amine vgl. z.B. EP-A-73 974 und DE-A-32 18 966).

Von den weiterhin als Ausgangsstoffe zu verwendenden 2-substituierten Malodinitrilen der allgemeinen Formel (III) seien als geeignete Vertreter solche genannt, bei denen Z im einzelnen folgende Bedeutung hat:

Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl (= Neopentyl), Hexyl, Heptyl, Octyl, Allyl, Propinyl, Benzyl, 4-Chlorbenzyl, 2-Chlorbenzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-(4-Chlorphenyl)-ethyl, 1-(2-Chlorphenyl)-ethyl, Phenyl, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl.

Besonders bevorzugt sind hierbei die vorgenannten C₁-C₆-Alkylreste, ganz besonders bevorzugt die vorgenannten C₁-C₄-Alkylreste.

Bei den nachfolgenden allgemeinen Angaben betreffend die Reaktionstemperaturen, Molverhältnisse, Verdünnungsmittel, Säurebindemittel und Aufarbeitung bezüglich der Verfahren A bis L werden in den Fällen, in denen praktisch gleiche Reaktionsbedingungen vorliegen, diese nachfolgend zweckmäßigerweise zusammenfassend beschrieben.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren A in einem gewissen Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 150°C. Bei den Ausgangsstoffen der allge-

meinen Formel (II), in denen Hal für Fluor steht, liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen um 30°C bis 50°C tiefer als bei jenen, in denen Hal für Chlor steht.

Die Reaktionstemperaturen können bei den Verfahren B bis L ebenfalls in einem gewissen Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen -50°C und
5 +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C. Bei den Ausgangsstoffen der allgemeinen Formeln (IV), (VII), (VIII), (X) und (XI), die Fluor oder Chlor enthalten können, gilt das gleiche wie bei Verfahren A Gesagte.

Bei der Durchführung der Verfahren A, B und C setzt man die Ausgangsstoffe und gegebenenfalls die Säurebindemittel in etwa äquimolaren Mengen ein; jedoch kann ein
10 geringer Überschuß (z.B. 5 bis 20 Mol-%) der leichter flüchtigen Ausgangsstoffe, also der 2-substituierten Malodinitrile der Formel (III) (bei Verfahren A) bzw. der Amine der Formel (V) (bei den Verfahren B und C) und gegebenenfalls des Säurebindemittels von Vorteil sein.

Bei der Durchführung des Verfahrens D kann man die Ausgangsstoffe und das
15 Säurebindemittel in äquimolaren Mengen einsetzen; es hat sich jedoch gezeigt, daß selbst bei relativ milden Temperaturen (Raumtemperatur) neben den erwünschten Verbindungen der Formel (IV) auch die zweifach Malodinitril-substituierten Verbindungen der Formel (VI) entstehen. Dies hat zwangsläufig zur Folge, daß das Reaktionsgemisch als dritte Komponente die Ausgangsstoffe der Formel (VII) enthält.
20 Selbstverständlich lassen sich die gewünschten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (IV) z.B. durch chromatographische Verfahren aus dem Dreistoffgemisch rein isolieren; manchmal kann es aber auch von Vorteil sein, bei dem Verfahren D so viel überschüssiges 2-substituiertes Malodinitril (III) (z.B. einen etwa 50 %igen Überschuß) und entsprechend überschüssiges Säurebindemittel einzusetzen, daß praktisch
25 kein Ausgangsstoff der Formel (VII) mehr im Reaktionsgemisch vorliegt, was die Reinsolierung der erfindungsgemäßen Verbindungen (IV) vereinfacht.

Bei der Durchführung der Verfahren E, H und J setzt man die Ausgangsstoffe und gegebenenfalls die Säurebindemittel vorteilhafterweise möglichst genau in äquimolaren Mengen ein, um anschließende Reinigungsoperationen vermeiden zu können.

Bei der Durchführung der Verfahren F, K und L sollte man erwarten, dann die besten Ausbeuten an den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (VIII), (XI) und (XII) zu erhalten, wenn man die Cyanurhalogenide der Formel (X) mit jeweils äquivalenten, zweifach oder dreifach molaren Mengen an 2-substituierten Malodinitrilen der Formel (III) plus Säurebindemittel umsetzt. Bei der Durchführung des Verfahrens F hat sich jedoch gezeigt, daß selbst bei relativ milden Temperaturen (Raumtemperatur) neben den erwünschten Verbindungen der Formel (VIII) auch die zweifach und dreifach Malodinitril-substituierten Verbindungen der Formeln (XI) und (XII) entstehen; dies ist sogar der Fall, wenn man pro Mol Cyanurhalogenid (X) nur jeweils ein halbes Mol 2-substituiertes Malodinitril (III) plus Säurebindemittel einsetzt.

Außerdem ist die relative Mengenbildung der Verbindungen (VIII), (XI) und (XII) stark von der Art des Säurebindemittels abhängig. Trotz Einsatzes von 0,5 Mol 2-substituiertem Malodinitril (III) plus 0,5 Mol Säurebindemittel pro Mol Cyanurhalogenid (X) im Temperaturbereich nahe 0°C wird bei Verwendung von Kaliumtertiärbutylat als Säurebindemittel die dreifach Malodinitril-substituierte Verbindung (XII) in einer Ausbeute von etwa 20 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes 2-substituiertes Malodinitril (III), erhalten (siehe experimentelles Beispiel).

Bei der Durchführung des Verfahrens G setzt man pro Mol Ausgangsstoff der Formel (VII) 2 bis 2,2 Mol 2-substituiertes Malodinitril (III) plus 2 bis 2,2 Mol Säurebindemittel ein.

Die Umsetzungen werden bevorzugt in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Bei den erfindungsgemäßen Verfahren A bis E und G bis J sind dies vorzugsweise Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Tetrachlormethan und Chlorbenzol; Ketone, wie Aceton und Ethylmethylketon; Nitrile; wie Acetonitril und Propionitril; Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan; Amide, wie Dimethylformamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren F, K und L, bei denen die Cyanurhalogenide (X) zum Einsatz gelangen, scheidet diejenigen der obengenannten Verdünnungsmittel aus, die mit ihnen reagieren, wie z.B. Amide wie Dimethylformamid und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid.

- 5 Alle erfindungsgemäßen Verfahren außer den Verfahren C und J benötigen Säurebindemittel. Bei den Verfahren A, B, D, E, G und H können als Säurebinder alle üblichen Säurebindungsmittel verwendet werden. Hierzu gehören vorzugsweise die tertiären Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin und Pyridin, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Alkalicarbonate, wie Natriumcarbonat und
- 10 Kaliumcarbonat sowie auch Kaliumtertiärbutilat und Natriumhydrid.

Bei den Verfahren F, K und L, bei denen die Cyanurhalogenide (X) zum Einsatz gelangen, sind diejenigen der obengenannten Säurebindemittel nicht bevorzugt, die mit ihnen reagieren können, wie z.B. die tertiären Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin und Pyridin.

- 15 Bei den Verfahren B, E und H, bei denen ein Halogenatom durch ein Amin der Formel (V) (bzw. (IX)) substituiert wird, kann auch ein äquimolarer Überschuss an Amin als Säurebinder dienen.

- Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt in üblicher Weise. Bei den Verfahren A bis E und G bis J fallen die Reaktionsprodukte bei Zugabe von
- 20 Wasser zum Reaktionsgemisch - gegebenenfalls nach vorherigem Abdestillieren des Lösungsmittels - im allgemeinen bereits kristallin aus oder werden, falls sie ölig anfallen, mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie Methylenechlorid oder Toluol, aufgenommen.

- Falls, wie bei den Verfahren F, K und L, Hydrolysegefahr besteht (zumindest bei den
- 25 als Ausgangsstoffe verwendeten und gegebenenfalls nicht vollständig umgesetzten Cyanurhalogeniden der Formel (X)), kann die Aufarbeitung auch nichtwäßrig erfolgen, z.B. indem man nach Abdestillieren des Lösungsmittels die Reaktionsprodukte (und gegebenenfalls die Ausgangsstoffe) einer fraktionierten Vakuumsublimation oder einer Extraktion mit geeigneten inerten organischen Lösungsmitteln, wie
- 30 Cyclohexan oder Toluol, unterwirft.

Nach besonderen Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Verfahren können in mehreren Fällen zwei oder mehr Verfahrensstufen als "Eintopfreaktion" durchgeführt werden, wobei die jeweiligen Zwischenprodukte nicht isoliert zu werden brauchen.

Als Beispiele für mögliche "Eintopfreaktionen" seien genannt:

- 5 - Kombination der Verfahren E und B.
- Kombination der Verfahren G und C.
- Obwohl nach Verfahren D nicht nur (IV), sondern auch (VI) entsteht, kann dieses Reaktionsgemisch im "Eintopf" (oder nach vorheriger Isolierung) mit Aminen der Formel (V) gemäß den Verfahren B und C zu den Verbindungen (I) umgesetzt
- 10 werden.
- Kombination der Verfahren J und C.
- Falls man erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) herzustellen wünscht, bei denen R^1 und R^2 identisch sind, kann man das nach dem Verfahren F z.B. durch Vakuumsublimation erhaltene Substanzgemisch der Verbindungen (VIII),
- 15 (XI) und (XII) mit einem Amin der Formel (IX) (bzw. (V)) zu (I; $R_1 = R_2$) umsetzen. In diesem Fall liegt eine Kombination der Verfahren E, H, J, B und C vor.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter

20 Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

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

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

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

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

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

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

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen Kulturen, wie z.B. Getreide und Mais, im Nachauflauf-Verfahren.

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

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

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

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

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

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipi-

de, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

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

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

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

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxäprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiocarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate;

Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinnethylin, Clomazone, Clopyralid, Diflufenican, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

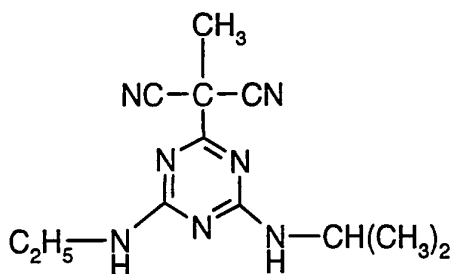
Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

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

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 10 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 50 g und 5 kg pro ha.

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

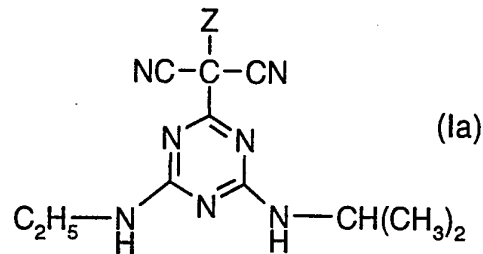
HerstellungsbeispieleVerbindungstyp (I) / Verfahren ABeispiel 1

- 5 Eine Lösung von 1,76 g (0,022 Mol) 2-Methylmalodinitril in 30 ml Dioxan wird unter Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 2,46 g (0,022 Mol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Nach zweistündigem Nachrühren bei Raumtemperatur wird eine Suspension von 4,3 g (0,02 Mol) 6-Chlor-N-ethyl-N'-isopropyl-[1,3,5]triazin-2,4-diamin (Atrazin) zugegeben. Anschließend rührt man etwa 40 Stunden bei 50°C nach. Zur
- 10 Aufarbeitung rührt man in 500 ml Eiswasser ein; es entsteht ein schmieriger Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit Dichlormethan aufgenommen wird. Nach dem Trocknen der Dichlormethan-Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat und Einengen im Rotationsverdampfer hinterbleiben 4,5 g Öl, das zu annähernd 90 % aus dem Produkt der obigen Formel besteht. Chromatographische Reinigung über
- 15 Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 230 mesh ASTM) mit Toluol/Essigsäureethylester 1:1 (V/V) als Laufmittel liefert reines Produkt obiger Strukturformel vom Schmelzpunkt 63 bis 64°C.

Bezeichnung:

2-(4-Ethylamino-6-isopropylamino-[1,3,5]-triazin-2-yl)-2-methyl-malodinitril

In analoger Weise wurden auch die folgenden Verbindungen der Strukturformel (Ia) hergestellt:

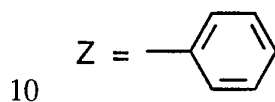


5 Beispiel 2



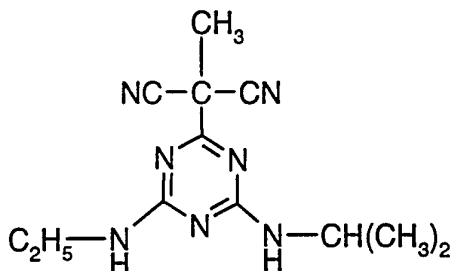
Die Reaktionstemperatur betrug 50°C.

Beispiel 3



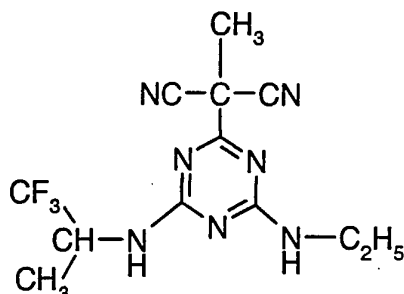
Öl; IR (Film): 2975, 2259 (CN-Bande), 1592, 1533, 1511, 1349, 1176, 979, 816, 757, 710, 693 cm^{-1} .

Die Reaktionstemperatur betrug 100°C.

Verbindungstyp (I) / Verfahren BBeispiel 4

Eine Lösung von 0,26 g (1,1 mMol) 2-(4-Chlor-6-ethylamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-2-
5 methyl-malodinitril in 10 ml Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur
portionsweise mit einer Lösung von 0,20 g (2,4 mMol) 70 %igem wäßrigem Iso-
propylamin in 10 ml Acetonitril versetzt. Man läßt über Nacht stehen, zieht das
Lösungsmittel ab, verrührt den Rückstand mit Wasser, filtriert ab, wäscht mit Wasser
nach und trocknet. Man erhält so 0,27 g (95 % der Theorie) 2-(4-Ethylamino-6-iso-
10 propylamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-2-methyl-malodinitril obiger Strukturformel vom
Schmelzpunkt 64°C, in allen Eigenschaften identisch mit der Verbindung des
Beispiels 1.

Die Verbindung der obigen Strukturformel wird auch erhalten, wenn man in analoger
Weise 2-(4-Chlor-6-isopropylamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-2-methyl-malodinitril mit
15 Ethylamin umsetzt.

Beispiel 5

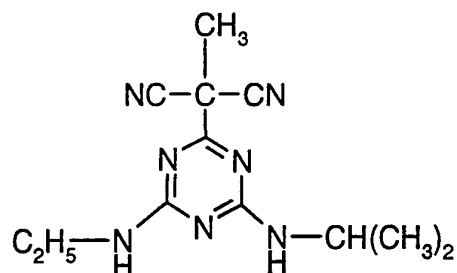
- Eine Lösung von 1,0 g (3,28 mMol) 2-[4-Chlor-6-(2,2,2-trifluor-1-methyl-ethylamino)-[1,3,5]triazin-2-yl]-2-methyl-malodinitril in 20 ml Acetonitril wird unter
- 5 Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit einer Lösung von 0,46 g (7,22 mMol) 70 %igem wäßrigem Ethylamin in 10 ml Acetonitril versetzt. Man läßt über Nacht stehen, zieht das Lösungsmittel ab und verrührt mit Wasser. Es scheidet sich ein Öl ab, das mit Dichlormethan aufgenommen wird. Nach Trocknen (über Natriumsulfat) und Eindampfen (im Rotationsverdampfer) hinterbleiben 1,0 g (97 % der Theorie) Öl
- 10 der obigen Strukturformel.

Bezeichnung:

2-[4-Ethylamino-6-(2,2,2-trifluor-1-methyl-ethylamino)-[1,3,5]-triazin-2-yl]-2-methyl-malodinitril.

IR-Spektrum (Film):

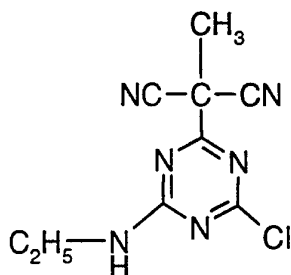
- 15 2258 (CN-Bande), 1594, 1547, 1514, 1463, 1426, 1350, 1271, 1180, 1147, 821 cm^{-1} .

Verbindungstyp (I) / Verfahren CBeispiel 6

- 5 Eine Lösung von 1,0g (3,57 mMol) 2-[4-(1,1-Dicyano-ethyl)-6-ethylamino-[1,3,5]triazin-2-yl]-2-methyl-malodinitril in 20 ml Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit einer Lösung von 0,33 g (3,92 mMol) 70 %igem wäßrigem Isopropylamin in 10 ml Acetonitril versetzt. Man läßt über Nacht stehen, zieht das Lösungsmittel ab, verrührt den Rückstand mit Wasser, filtriert ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Man erhält so 0,83 g (90 % der Theorie) 2-(4-
- 10 Ethylamino-6-isopropylamino-[1,3,5]triazin-2-yl)-2-methyl-malodinitril obiger Strukturformel vom Schmelzpunkt 70 bis 71°C. Der Mischschmelzpunkt mit dem nach Beispiel 4 gewonnenen Präparat vom Schmelzpunkt 64°C liegt bei 66 bis 69°C.

Verbindungstyp (IV) / Verfahren D

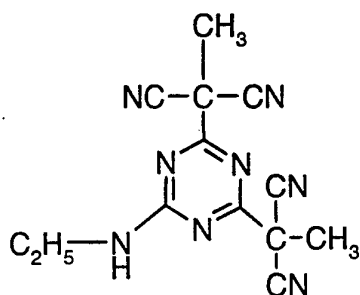
(unter gleichzeitiger Isolierung des Verbindungstyps (VI))

15 Beispiel 7

Eine Lösung von 19,3 g (0,1 Mol) 4,6-Dichlor-N-ethyl-[1,3,5]triazin-2-amin und 12 g (0,15 Mol) 2-Methyl-malodinitril in 400 ml Acetonitril wird mit 20,7 g (0,15 Mol)

wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt und 3 Tage kräftig gerührt. Danach wird die Hauptmenge des Lösungsmittels im Vakuum (20 mbar) abgezogen, der Rückstand mit etwa 0,5 Liter Wasser eine Stunde lang kräftig verrührt und danach filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohgemisch wird in etwa einem Liter
 5 Cyclohexan aufgekocht, wobei es nur teilweise in Lösung geht. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird abfiltriert, mit Cyclohexan nachgewaschen und getrocknet. Das gesamte Cyclohexan-Filtrat wird auf etwa 100 ml Volumen eingeeengt, worauf ein zweiter Niederschlag entsteht, der bei Raumtemperatur abfiltriert, mit Cyclohexan gewaschen
 10 und getrocknet wird. Er schmilzt bei 99°C bis 100°C und stellt die Verbindung der obigen Strukturformel dar.

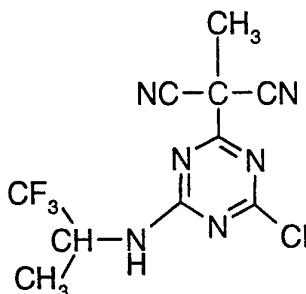
Der zuerst - wie oben beschrieben - isolierte Niederschlag schmilzt bei 119°C und stellt die Verbindung der Strukturformel



15 (Verbindungstyp (VI)) dar.

Verbindungstyp (IV) / Verfahren E

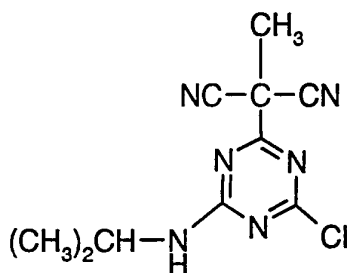
Beispiel 8



- Eine Lösung von 1,14 g (5,0 mMol) 2-[4,6-Dichlor-[1,3,5]triazin-2-yl]-2-methylmalodinitril in 50 ml wasserfreiem Acetonitril wird unter Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur portionsweise mit einer Lösung von 1,13 g (10,0 mMol) racemischem 2-Amino-1,1,1-trifluorpropan in 50 ml wasserfreiem
- 5 Acetonitril versetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur nach, zieht das Lösungsmittel ab, verrührt den Rückstand mit Wasser, filtriert ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Man erhält so 1,37 g (90 % der Theorie) der Verbindung der obigen Strukturformel. Schmelzpunkt: 108 bis 109°C.

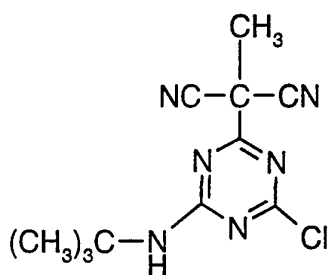
Analog werden hergestellt:

10 **Beispiel 9**



Fp: 98 bis 100°C

Beispiel 10

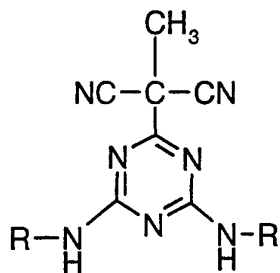


Fp: 139 bis 141°C

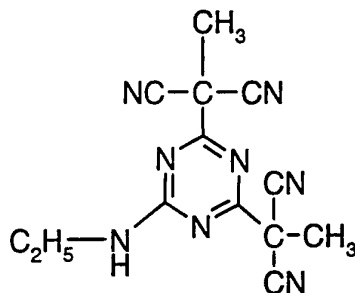
Verbindungstyp (I) mit $R^1 = R^2$ / kombinierte Verfahren E und B

Allgemeine Vorschrift:

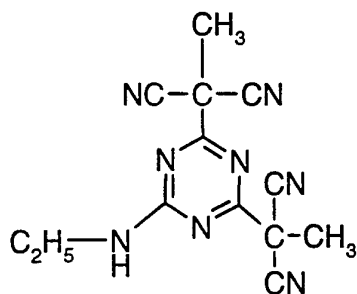
- Eine etwa zweiprozentige Lösung von einem Mol 2-(4,6-Dichlor-[1,3,5]triazin-2-yl)-
 5 2-methyl-malodinitril in wasserfreiem Acetonitril wird unter Rühren und unter
 Feuchtigkeitsschluß bei Raumtemperatur gegebenenfalls unter Köhlen
 portionsweise mit 4 Äquivalenten eines Amins der Formel (V) (bzw. (IX)) in zwei- bis
 zehnpromziger Acetonitril-Lösung versetzt. Man rührt über Nacht bei
 Raumtemperatur nach, zieht das Lösungsmittel ab, verrührt den Rückstand mit
 10 Wasser, filtriert ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet. Man erhält so in Ausbeuten
 von mindestens 90 % der Theorie die folgenden Verbindungstypen (I) mit $R^1 = R^2$:



- Beispiel 11:** R = CH₃ Fp: 142 bis 143°C
- Beispiel 12:** R = C₂H₅ Fp: 88,5 bis 89,5°C
- 15 **Beispiel 13:** R = CH(CH₃)₂ Fp: 83 bis 85°C

Verbindungstyp (VI) / Verfahren GBeispiel 14

- Eine Lösung von 5,0 g (25,9 mMol) 4,6-Dichlor-N-ethyl-[1,3,5]triazin-2-amin und
 5 4,2 g (52,5 mMol) 2-Methyl-malodinitril in 100 ml Acetonitril wird mit 7,3 g
 (52,9 mMol) wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt und über Nacht bei
 Raumtemperatur kräftig gerührt. Danach wird die Hauptmenge des Lösungsmittels im
 Vakuum (ca. 20 mbar) abgezogen, der Rückstand mit Wasser verrührt, abfiltriert, mit
 Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält so in über 90 %iger Ausbeute die
 10 Verbindung der obigen Strukturformel. Schmelzpunkt 119°C (Cyclohexan).

Verbindungstyp (VI) / Verfahren HBeispiel 15

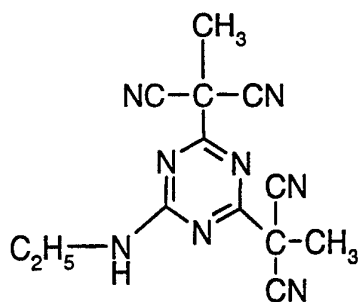
- Eine Lösung von 0,1 g (0,37 mMol) 2-[4-Chlor-6-(1,1-dicyano-ethyl)-[1,3,5]triazin-
 15 2-yl]-2-methyl-malonodinitril in 10 ml Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtempe-
 ratur tropfenweise mit einer Lösung von 48 mg (0,75 mMol) 70 %igem wäßrigem
 Ethylamin in 5 ml Acetonitril versetzt. Man läßt über Nacht stehen, zieht das
 Lösungsmittel im Vakuum ab, verrührt den Rückstand mit Wasser, filtriert, wäscht

- 39 -

mit Wasser und trocknet. Das so erhaltene Produkt obiger Strukturformel ist in allen Eigenschaften identisch mit der gemäß Beispiel 14 erhaltenen Verbindung.

Verbindungstyp (VI) / Verfahren I

Beispiel 16



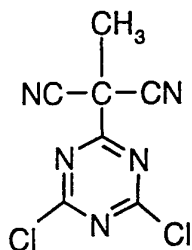
5

Eine Lösung von 1,0 g (3,175 mMol) 2-[4,6-Bis-(1,1-dicyano-ethyl)-[1,3,5]triazin-2-yl]-2-methyl-malodinitril in 50 ml Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit einer Lösung von 0,21 g (3,267 mMol) 70 %igem wäßrigem Ethylamin in 10 ml Acetonitril versetzt. Man läßt über Nacht stehen, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, verrührt den Rückstand mit Wasser und trocknet. Man erhält so 0,85 g (95,6 % der Theorie) Verbindung obiger Strukturformel, die in allen Eigenschaften identisch ist mit der gemäß Beispiel 14 erhaltenen Verbindung.

10

Verbindungstyp (VIII) / Verfahren F

(unter gleichzeitiger Isolierung des Verbindungstyps (XI) und (XII))

Beispiel 17

- Eine Lösung von 18,5 g (0,1 Mol) Cyanurchlorid und 8,0 g (0,1 Mol) 2-Methylmalodinitril in 250 ml trockenem Acetonitril wird mit 13,8 g (0,1 Mol) wasserfreiem
- 5 Kaliumcarbonat versetzt und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit etwa 3 Tage bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der Rückstand einer fraktionierten Vakuumsublimation (ca. 0,1 mbar) unterworfen. Im Bereich von 60 bis 80°C isoliert man zunächst unumgesetztes Cyanurchlorid; im Bereich um 100°C sublimiert in Nadeln das 2-(4,6-
- 10 Dichlor-[1,3,5]triazin-2-yl)-2-methyl-malodinitril obiger Strukturformel.

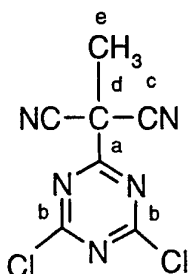
Schmelzpunkt 156°C. Die Verbindung kann durch Umkristallisieren aus Petrolether von Resten Cyanurchlorid befreit werden.

IR-Spektrum (KBr):

2265 (CN-Bande), 1518, 1283, 1145, 943, 862, 848 und 812 cm^{-1} .

- 15 $^1\text{H-NMR}$ (dg-Dioxan): $\delta = 2,18$ ppm (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (dg-Dioxan) in ppm:



a: 174,376

- 41 -

- b: 173,433
 c: 113,527
 d: 40,671
 e: 25,914

- 5 Im Bereich um 150°C sublimiert das 2-[4-Chlor-6-(1,1-dicyano-ethyl)-[1,3,5]triazin-2-yl]-2-methyl-malodinitril.

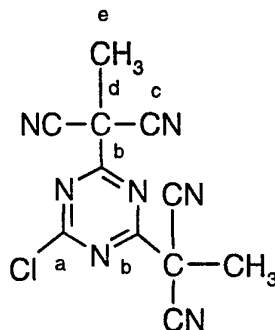
Schmelzpunkt 173 bis 175°C. Die Verbindung kann aus Cyclohexan umkristallisiert werden.

IR-Spektrum (KBr):

- 10 2267 (CN-Bande), 1538, 1455, 1383, 1356, 1284, 1204, 1158, 921, 828, 810 und 766 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{-CN}$): $\delta = 2,245$ ppm (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{-CN}$) in ppm:



- 15 a: 174,470
 b: 174,227
 c: 113,943
 d: 41,073
 e: 26,746

- 20 Im Bereich zwischen 200 und 250°C sublimiert das 2-[4,6-Bis-(1,1-dicyano-ethyl)-[1,3,5]triazin-2-yl]-2-methyl-malodinitril.

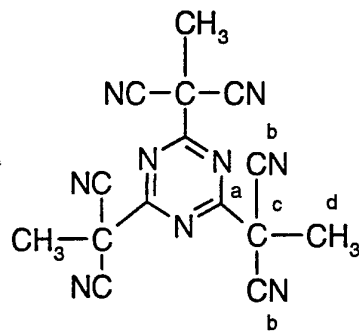
Schmelzpunkt 258 bis 259°C.

IR-Spektrum (KBr):

2262 (CN-Bande), 1554, 1454, 1391, 1358, 1197, 1154, 842, und 765 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (dg-Dioxan): $\delta = 2,18$ ppm (CH_3).

5 $^{13}\text{C-NMR}$ (dg-Dioxan) in ppm:



a: 174,709

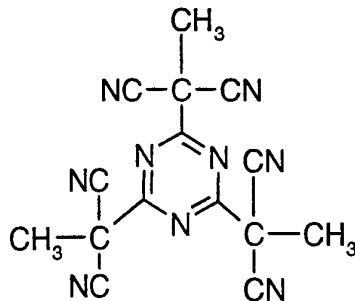
b: 114,182

c: 40,776

10 d: 25,639

Verbindungstyp (XII) / Verfahren L

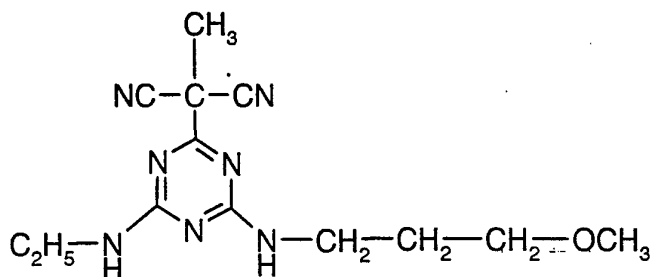
Beispiel 18



Zu einer Lösung von 13,4 g (0,12 Mol) Kalium-tert.-butylat in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei 10 bis 15°C in etwa 10 Minuten eine Lösung von 9,6 g (0,12 Mol) 2-Methyl-malodinitril in 50 ml THF zu. Nach einstündigem Nachrühren bei Raumtemperatur tropft man die so erhaltene Lösung bei etwa 0 bis 5°C in 45 Minuten zu einer Lösung von 44,3 g (0,2 Mol) Cyanurchlorid in 200 ml THF. Nach dreitägigem Nachrühren bei Raumtemperatur wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der Rückstand wie in Beispiel 17 beschrieben der fraktionierten Vakuumsublimation unterworfen. Im Temperaturbereich von 200 bis 250°C wurden etwa 2,6 g 2-[4,6-Bis-(1,1-dicyano-ethyl)-[1,3,5]triazin-2-yl]-2-methyl-malodinitril obiger Strukturformel in reiner Form isoliert, in allen Eigenschaften identisch mit der am Schluß des Beispiels 17 beschriebenen Verbindung. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes 2-Methyl-malodinitril: 20,6 % der Theorie.

Beispiel 19

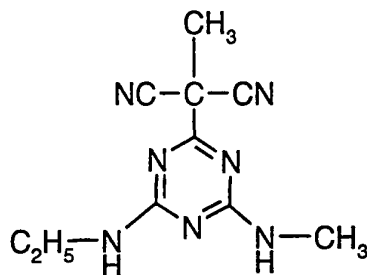
15 Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:



Öl, das beim Stehen erstarrt; Fp: 58°C (aus Cyclohexan).

Beispiel 20

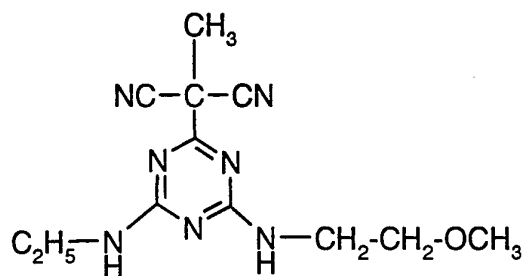
Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:



Fp: 81°C.

5 Beispiel 21

Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:

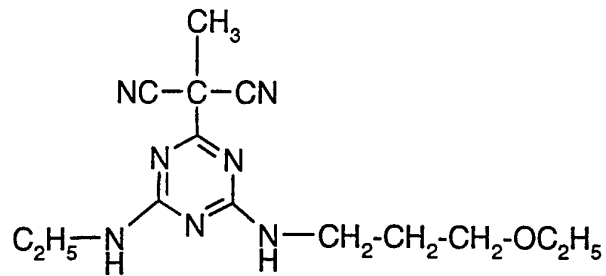


Fp: 62-63°C

10 Beispiel 22

Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:

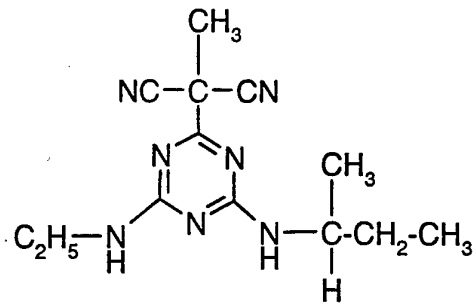
- 45 -



Öl; IR-Spektrum (Film): 2974, 2252, 1588, 1538, 1349, 1110, 819 cm^{-1} .

Beispiel 23

Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:

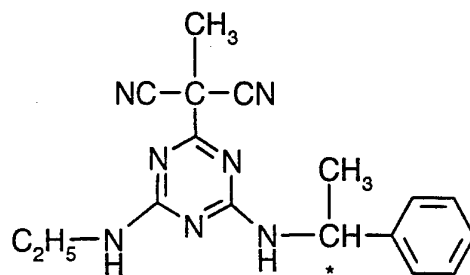


5

Öl; IR-Spektrum (Film): 2969, 1589, 1534, 1510, 1457, 1349, 1131, 818 cm^{-1} .

Beispiel 24

Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:



10

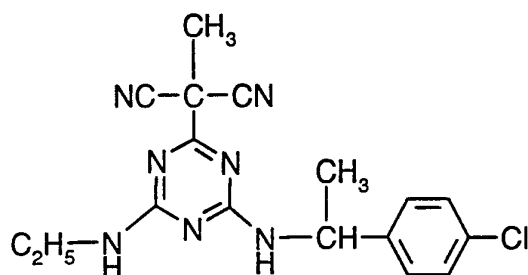
*: L-(-)- α -Form

Chromatographisch gereinigt über Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 230 mesh ASTM) mit Toluol/Essigsäureethylester 4:1(V/V) als Laufmittel.

Öl; IR-Spektrum (Film): 2974, 2252, 1589, 1344, 1127, 991, 818, 763, 700 cm^{-1} .

Beispiel 25

- 5 Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:

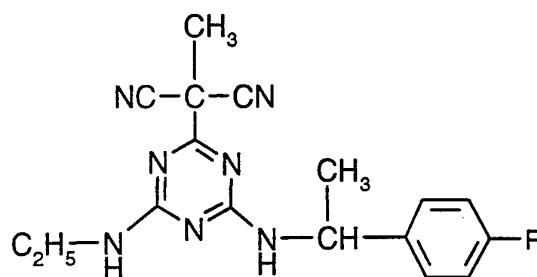


Chromatographisch gereinigt über Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 230 mesh ASTM) mit n-Hexan/Essigsäureethylester 3:1 (v/v) als Laufmittel.

Öl; IR-Spektrum (Film): 2976, 2257, 1588, 1457, 1403, 1350, 1014, 818, 761 cm^{-1} .

10 Beispiel 26

Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:

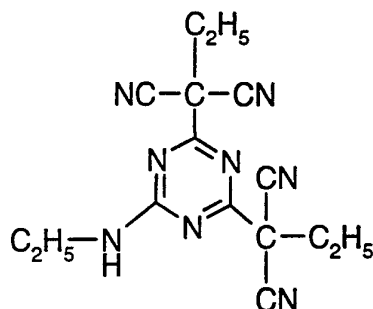


Chromatographisch gereinigt über Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 230 mesh ASTM) mit n-Hexan/Essigsäureethylester 2:1 (v/v) als Laufmittel .

- 15 Öl; IR-Spektrum (Film): 2977, 2253, 1587, 1506, 1349, 1224, 1128, 837, 818 cm^{-1} .

Beispiel 27

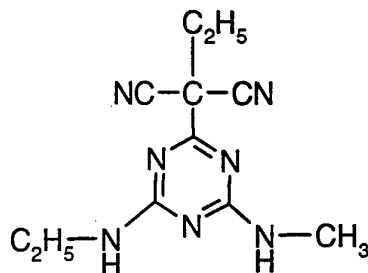
Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:



Fp: 91-93°C

5 **Beispiel 28**

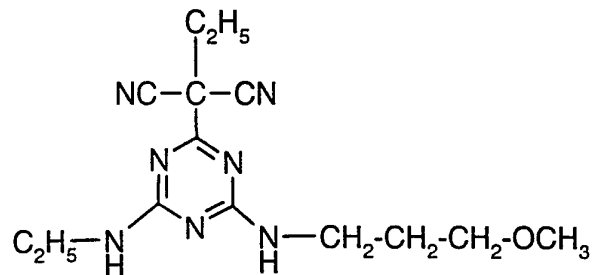
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 27, hergestellt:



Fp: 66-68°C

Beispiel 29

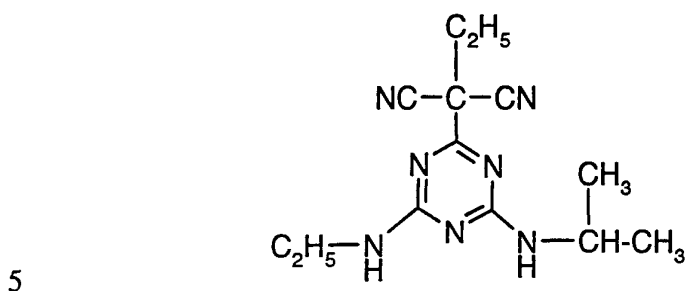
10 Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 27, hergestellt:



Öl; IR-Spektrum (Film): 2976, 2937, 2876, 2251, 1589, 1539, 1515, 1347, 1117, 969, 818 cm^{-1} .

Beispiel 30

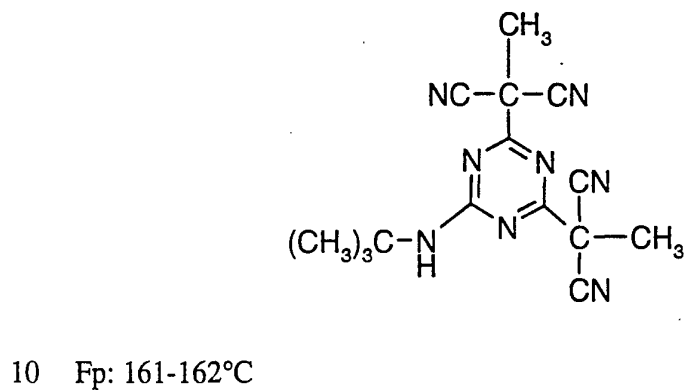
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 27, hergestellt:



Fp: 57-58°C

Beispiel 31

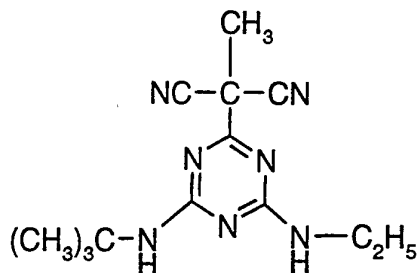
Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:



Fp: 161-162°C

Beispiel 32

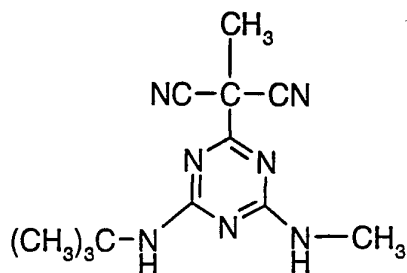
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 31, hergestellt:



Öl; IR-Spektrum (Film): 2971, 2255 (CN-Bande), 1589, 1541, 1512, 1458, 1419,
5 1404, 1349, 1209, 819 cm^{-1} .

Beispiel 33

Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 31, hergestellt:

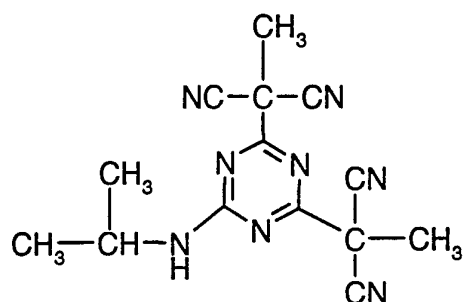


Öl; IR-Spektrum (Film): 2966, 2255, 1588, 1542, 1514, 1409, 1392, 1205, 818 cm^{-1} .

10 **Beispiel 34**

Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:

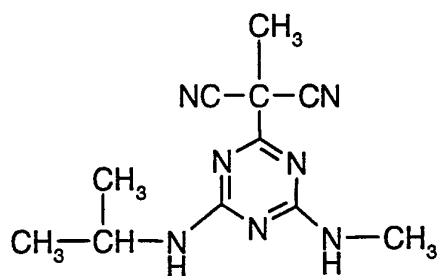
- 50 -



Fp: 141-145°C

Beispiel 35

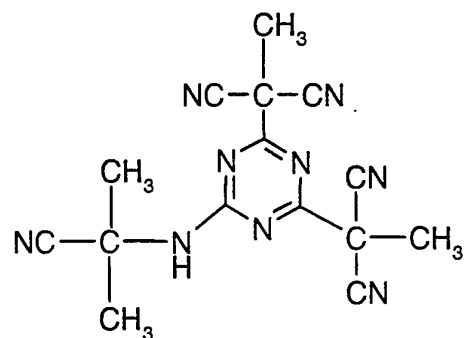
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 34, hergestellt:



5

Öl; IR-Spektrum (Film): 2973, 2253, 1585, 1538, 1391, 1180, 1127, 979, 819 cm⁻¹.**Beispiel 36**

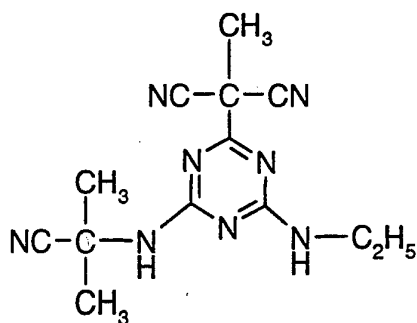
Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:



10 Fp: 195°C

Beispiel 37

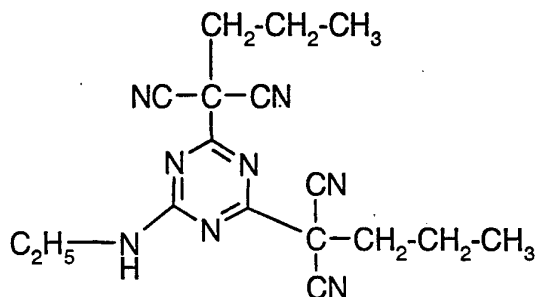
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 36, hergestellt:



5 Fp: 107-108°C

Beispiel 38

Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:

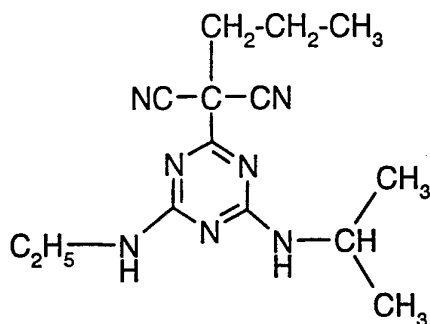


10 Chromatographisch gereinigt über Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 130 mesh ASTM) mit n-Hexan/Essigsäureethylester 2:1 (v:v) als Laufmittel.

Öl, das wie in Beispiel 39 beschrieben, weiter umgesetzt wird.

Beispiel 39

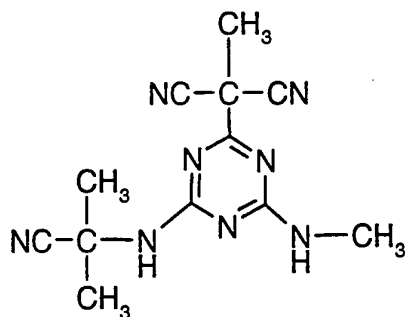
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 38, hergestellt:



Fp: 79-81°C

Beispiel 40

Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 36, hergestellt:

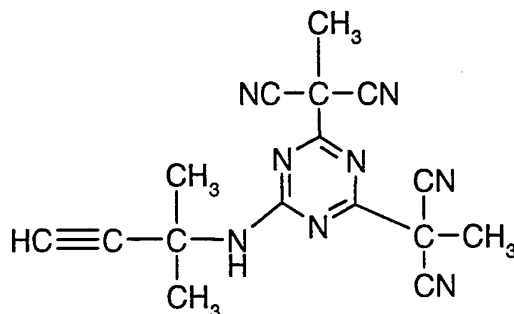


5

Fp: 125-126°C

Beispiel 41

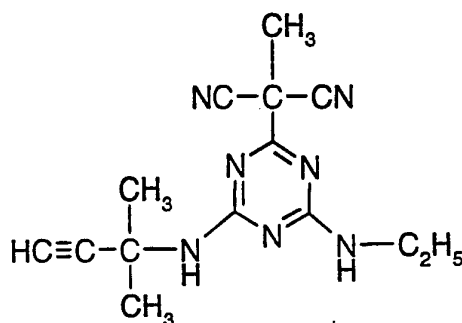
Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:



Die filtrierte Acetonitril-Lösung dieses Reaktionsansatzes wurde ohne Zwischenisomerisierung zur Herstellung der Verbindung des Beispiels 42 verwendet.

Beispiel 42

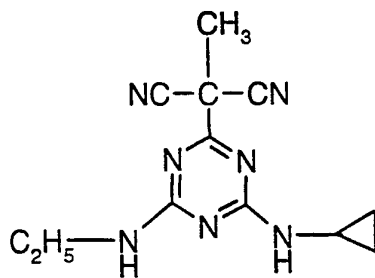
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 41, unter Verwendung von Ethylamin anstatt Isopropylamin hergestellt:



Öl; IR-Spektrum (Film): 2978, 2255, 1588, 1510, 1418, 1349, 1189, 819 cm^{-1} .

Beispiel 43

Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:



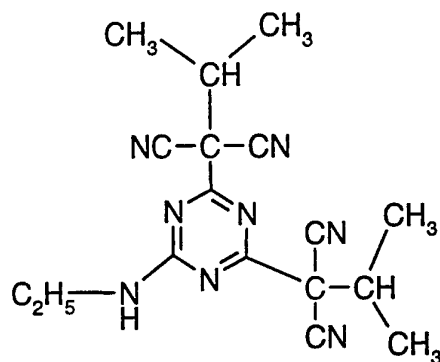
10

Fp: 80°C

Beispiel 44

Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:

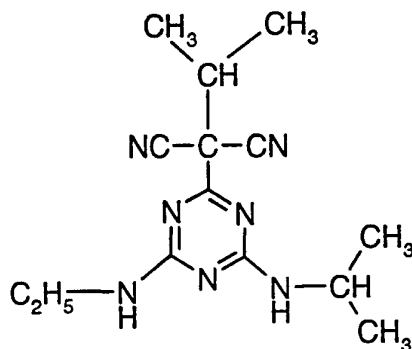
- 54 -



Öl, das direkt zur Herstellung der Verbindung des Beispiels 45 verwendet wurde.

Beispiel 45

Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 44, hergestellt:



5

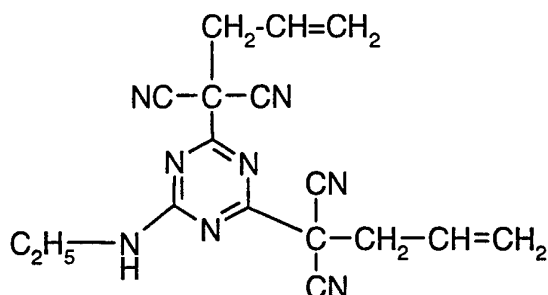
Chromatographisch gereinigt über Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 230 mesh ASTM) mit n-Hexan/Essigsäureethylester 2:1 (v:v) als Laufmittel.

Öl; IR-Spektrum (Film): 2974, 2252, 1587, 1533, 1464, 1421, 1396, 1349, 1176, 1128, 974, 816 cm^{-1} .

10 Beispiel 46

Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:

- 55 -

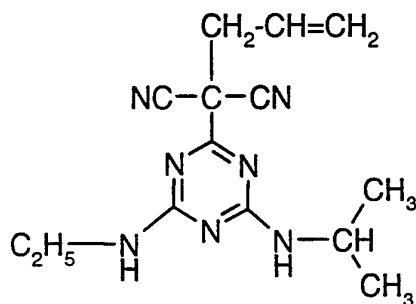


Chromatographisch gereinigt über Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 130 mesh ASTM) mit Toluol/Essigsäureethylester 3:1 (v:v) als Laufmittel.

Fp: 84-85°C (Petrolether)

5 Beispiel 47

Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 46, hergestellt:

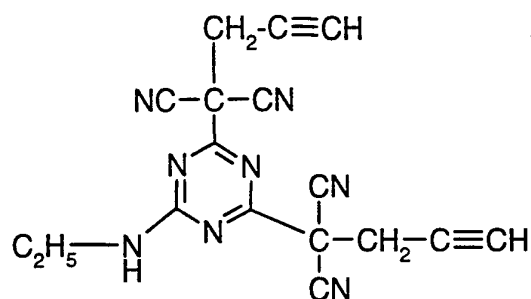


Öl; IR-Spektrum (Film): 2974, 2251, 2199, 2170, 1589, 1534, 1438, 1349, 1176, 817 cm^{-1} .

10 Beispiel 48

Analog Beispiel 14 wurde hergestellt:

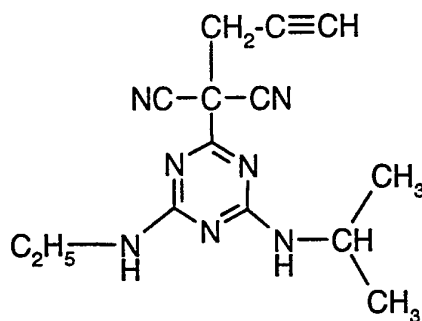
- 56 -



Fp: 103°C

Beispiel 49

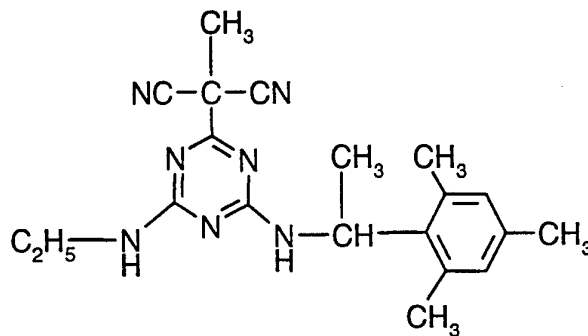
Analog Beispiel 6 wurde, ausgehend von der Verbindung des Beispiels 48, hergestellt:



5

Öl; IR-Spektrum (Film): 3290, 2974, 2256, 2198, 2130, 1590, 1534, 1463, 1421, 1350, 1175, 817 cm⁻¹.**Beispiel 50**

Analog Beispiel 6 wurde hergestellt:



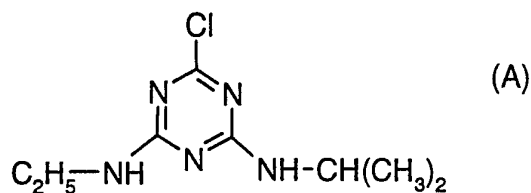
10

Chromatographisch gereinigt über Kieselgel 60 (Firma Merck; Korngröße 70 bis 130 mesh ASTM) mit n-Hexan/Essigsäureethylester 2:1 (v:v) als Laufmittel.

Fp: 127-129°C.

5 Anwendungsbeispiele

In den Anwendungsbeispielen wird die folgende Verbindung (A) als Vergleichssubstanz herangezogen.



(Atrazin; DE-Patent 1 011 904).

- 10 Bei den erfindungsgemäßen Wirkstoffen beziehen sich die Beispiel-Nummern auf die entsprechenden Herstellungsbeispiele.

Beispiel A

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

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

- 15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

20 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispielen 1 und 5 bei guter Verträglichkeit gegenüber Weizen starke Wirkung gegen Unkräuter (wie z.B. Cynodon, Digitaria, Panicum, Setaria, Sorghum halepense, Abutilon, Cassia und Xanthium), wobei die erfindungsgemäßen Wirkstoffe dem Stand der Technik (Atrazin) deutlich überlegen sind [Tabelle A-1].

Außerdem besitzen die Verbindungen der Herstellungsbeispiele 1, 5, 12, 13, 19 und 20 sehr gute Eigenschaften auch als selektive Maisherbizide [Tabelle A-2].

Tabelle A-1: Post-emergence-Test / Gewächshaus

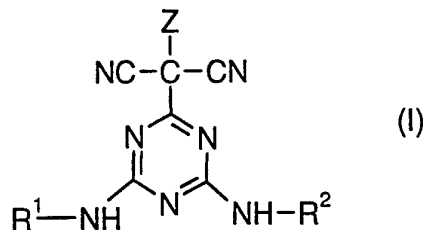
| Wirkstoff | Aufwand- menge (g/ha) | Wei- zen | Cyno- don | Digi- taria | Pani- cum | Seta- ria | Sor- ghum | Abu- tilon | Cas- sia | Xan- thium |
|--------------------------|-----------------------------|-------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|---------------|
| Stand der Technik | | | | | | | | | | |
| (A) | 1000 | 0 | 10 | 0 | 0 | 10 | 0 | 50 | 40 | 80 |
| Erfindung: | | | | | | | | | | |
| (1) | 1000 | 0 | 80 | 90 | 100 | 95 | 80 | 100 | 100 | 100 |
| (5) | 1000 | | 95 | 40 | 50 | 60 | 70 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A-2: Post-emergence-Test / Gewächshaus

| Wirkstoff | Aufwand- menge (g/ha) | Mais | Abu- tilon | Cheno- podium | Da- tura | Poly- gonum | Sola- num |
|-------------------|-----------------------------|------|---------------|------------------|-------------|----------------|--------------|
| Erfindung: | | | | | | | |
| (1) | 500 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (5) | 500 | 0 | 100 | 50 | 100 | 20 | 80 |
| (12) | 1000 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (13) | 1000 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| (19) | 500 | 0 | 100 | 95 | 100 | 95 | 100 |
| (20) | 1000 | 0 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Patentansprüche

1. Malodinitril-substituierte 1,3,5-Triazin-diamine der Formel (I)



in welcher

- 5 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanalkyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Alkylsubstituiertes Phenylalkyl stehen und
- Z für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls durch
- 10 Halogen substituiertes Phenyl steht.
2. Triazinderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin
- R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_4 -alkyl, Cyan- C_1 - C_4 -alkyl, Fluor- C_2 - C_8 -alkyl mit 1 bis 9 F-Atomen, Chlor-fluor- C_2 - C_8 -alkyl mit bis zu
- 15 insgesamt 9 Chlor- und Fluoratomen, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl oder gegebenenfalls halogensubstituiertes oder (C_1 - C_4 -alkyl)-substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl stehen und
- Z für C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, gegebenenfalls halogensubstituiertes
- 20 Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl oder gegebenenfalls halogensubstituiertes Phenyl steht.

3. Triazinderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

5 R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Cycloalkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy- C_2 - C_3 -alkyl, Cyan- C_1 - C_3 -alkyl, Fluor- C_2 - C_4 -alkyl mit 1 bis 4 F-Atomen, Chlor-fluor- C_2 - C_4 -alkyl mit bis zu insgesamt 4 Chlor- und Fluoratomen, C_3 - C_4 -Alkenyl oder gegebenenfalls Chlor- oder Methyl-substituiertes Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl stehen und

10 Z für C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, gegebenenfalls Chlor-substituiertes Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl oder gegebenenfalls Chlor-substituiertes Phenyl steht.

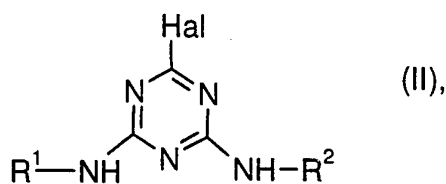
4. Triazinderivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und für C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Cycloalkyl oder Fluor- C_2 - C_4 -alkyl mit 1 bis 4 F-Atomen stehen und

15 Z für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

5. Verfahren zur Herstellung von Malodinitril-substituierten 1,3,5-Triazin-diaminen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Halogen-1,3,5-triazin-diamine der allgemeinen Formel (II)



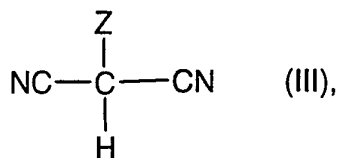
20 in welcher

Hal für Chlor oder Fluor steht und

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

- 62 -

mit einem 2-substituierten Malodinitril-Derivat der Formel (III)

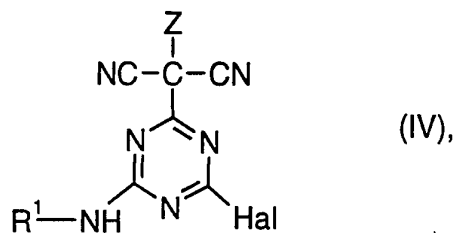


in welcher

Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

5 in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt (Verfahren A), oder daß man

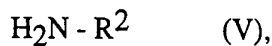
b) Malodinitril-substituierte Halogen-1,3,5-triazin-amine der Formel (IV)



in welcher

10 Hal, R¹ und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

in an sich bekannter Weise mit der etwa äquimolaren Menge eines Amins der Formel (V)

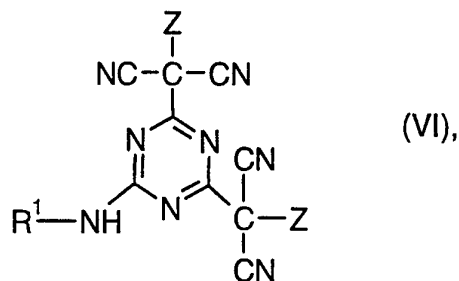


in welcher

15 R² die oben angegebene Bedeutung hat,

in Gegenwart eines säurebindenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt (Verfahren B), oder daß man

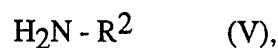
- c) zweifach Malodinitril-substituierte 1,3,5-Triazin-amine der Formel (VI)



in welcher

R^1 und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

- 5 mit der etwa äquimolaren Menge eines Amins der Formel (V)



in welcher

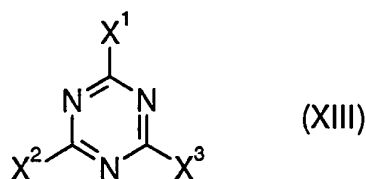
R^2 die oben angegebene Bedeutung hat,

- 10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt
(Verfahren C).

6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
7. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
- 15 8. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

9. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

10. Triazinderivate der Formel (XIII)



in welcher

- (a) X¹ für -C(CN)₂-Z steht,
X² für -NH-R¹ steht und
X³ für Cl oder F steht (IV);
- 10 (b) X¹ und X² für -C(CN)₂-Z stehen und
X³ für -NH-R¹ steht (VI);
- (c) X¹ für -C(CN)₂-Z steht und
15 X² und X³ für Cl oder F stehen (VIII);
- (d) X¹ und X² für -C(CN)₂-Z stehen und
X³ für Cl oder F steht (XI); und
- 20 (e) X¹, X² und X³ für -C(CN)₂-Z stehen (XII),

wobei

R¹ für Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanalkyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl substituiertes Phenylalkyl steht und

- Z für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenylalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Phenyl steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07D251/18 A01N43/70 C07D251/16 C07D251/22 C07D251/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | EP,A,0 410 590 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 30 January 1991 --- | 1-10 |
| Y | WO,A,92 16511 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 1 October 1992 --- | 1-10 |
| Y | EP,A,0 422 751 (SCHERING BERLIN & BERGKAMEN AG) 17 April 1991 --- | 1-10 |
| P,Y | WO,A,94 05644 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 17 March 1994 --- | 1-10 |
| Y | WO,A,92 01677 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 6 February 1992 --- | 1-10 |
| A | EP,A,0 514 551 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 November 1992 --- | 1-10 |
| | -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 1994

Date of mailing of the international search report

- 4. 01. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/02790

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP,A,0 073 974 (BAYER AG) 16 March 1983 cited in the application --- | 1-10 |
| A | DE,A,39 00 300 (BAYER AG) 12 July 1990 cited in the application ----- | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP 94/02790

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| EP-A-0410590 | 30-01-91 | AT-T- 107632 | 15-07-94 |
| | | DE-D- 69010100 | 28-07-94 |
| | | DE-T- 69010100 | 01-12-94 |
| | | ES-T- 2058802 | 01-11-94 |
| | | JP-A- 3058976 | 14-03-91 |
| | | US-A- 5137564 | 11-08-92 |
| ----- | | | |
| WO-A-9216511 | 01-10-92 | AU-A- 1410292 | 21-10-92 |
| | | BR-A- 9205763 | 08-11-94 |
| | | CZ-A- 9301655 | 16-02-94 |
| | | EP-A- 0575404 | 29-12-93 |
| | | HU-A- 64677 | 28-02-94 |
| | | JP-T- 6505723 | 30-06-94 |
| | | PL-A- 301208 | 18-04-94 |
| | | ----- | |
| EP-A-0422751 | 17-04-91 | DE-A- 3934020 | 18-04-91 |
| | | JP-A- 3169868 | 23-07-91 |
| | | US-A- 5098465 | 24-03-92 |
| | | US-A- 5238907 | 24-08-93 |
| ----- | | | |
| WO-A-9405644 | 17-03-94 | AU-B- 4955293 | 29-03-94 |
| ----- | | | |
| WO-A-9201677 | 06-02-92 | AU-A- 8099691 | 18-02-92 |
| | | EP-A- 0539427 | 05-05-93 |
| | | US-A- 5317005 | 31-05-94 |
| ----- | | | |
| EP-A-0514551 | 25-11-92 | WO-A- 9209584 | 11-06-92 |
| ----- | | | |
| EP-A-0073974 | 16-03-83 | DE-A- 3218966 | 24-03-83 |
| | | AU-A- 8758682 | 10-03-83 |
| | | JP-A- 58046074 | 17-03-83 |
| | | OA-A- 7198 | 30-04-84 |
| | | US-A- 4459151 | 10-07-84 |
| ----- | | | |
| DE-A-3900300 | 12-07-90 | NONE | |
| ----- | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02790

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D251/18 A01N43/70 C07D251/16 C07D251/22 C07D251/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | EP,A,0 410 590 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 30. Januar 1991 --- | 1-10 |
| Y | WO,A,92 16511 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 1. Oktober 1992 --- | 1-10 |
| Y | EP,A,0 422 751 (SCHERING BERLIN & BERGKAMEN AG) 17. April 1991 --- | 1-10 |
| P,Y | WO,A,94 05644 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 17. März 1994 --- | 1-10 |
| Y | WO,A,92 01677 (SCHERING AGROCHEMICALS LTD.) 6. Februar 1992 --- | 1-10 |
| A | EP,A,0 514 551 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 25. November 1992 --- | 1-10 |
| | -/-- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - * "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 15. Dezember 1994 | - 4. 01. 95 |

| | |
|--|---|
| Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Stellmach, J |
|--|---|

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | EP,A,0 073 974 (BAYER AG) 16. März 1983 in der Anmeldung erwähnt --- | 1-10 |
| A | DE,A,39 00 300 (BAYER AG) 12. Juli 1990 in der Anmeldung erwähnt ----- | 1-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02790

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0410590 | 30-01-91 | AT-T- 107632 | 15-07-94 |
| | | DE-D- 69010100 | 28-07-94 |
| | | DE-T- 69010100 | 01-12-94 |
| | | ES-T- 2058802 | 01-11-94 |
| | | JP-A- 3058976 | 14-03-91 |
| | | US-A- 5137564 | 11-08-92 |
| WO-A-9216511 | 01-10-92 | AU-A- 1410292 | 21-10-92 |
| | | BR-A- 9205763 | 08-11-94 |
| | | CZ-A- 9301655 | 16-02-94 |
| | | EP-A- 0575404 | 29-12-93 |
| | | HU-A- 64677 | 28-02-94 |
| | | JP-T- 6505723 | 30-06-94 |
| | | PL-A- 301208 | 18-04-94 |
| | | EP-A-0422751 | 17-04-91 |
| JP-A- 3169868 | 23-07-91 | | |
| US-A- 5098465 | 24-03-92 | | |
| US-A- 5238907 | 24-08-93 | | |
| WO-A-9405644 | 17-03-94 | AU-B- 4955293 | 29-03-94 |
| WO-A-9201677 | 06-02-92 | AU-A- 8099691 | 18-02-92 |
| | | EP-A- 0539427 | 05-05-93 |
| | | US-A- 5317005 | 31-05-94 |
| EP-A-0514551 | 25-11-92 | WO-A- 9209584 | 11-06-92 |
| EP-A-0073974 | 16-03-83 | DE-A- 3218966 | 24-03-83 |
| | | AU-A- 8758682 | 10-03-83 |
| | | JP-A- 58046074 | 17-03-83 |
| | | OA-A- 7198 | 30-04-84 |
| | | US-A- 4459151 | 10-07-84 |
| DE-A-3900300 | 12-07-90 | KEINE | |