



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3249/87
(22) Indleveringsdag: 25 jun 1987
(41) Alm. tilgængelig: 27 dec 1987
(44) Fremlagt: 20 jul 1992
(86) International ansøgning nr.: -
(30) Prioritet: 26 jun 1986 DE 3621320

(51) Int.Cl.5 C 07 D 251/16
A 01 N 47/36
C 07 D 251/46

(71) Ansøger: *Bayer Aktiengesellschaft; D-W-5090 Leverkusen, DE
(72) Opfinder: Theodor *Pfister; DE, Klaus-Helmut *Mueller; DE, Hans-Joachim *Santel; DE, Robert R. *Schmidt; DE, Christa *Fest; DE, Hans-Jochem *Riebel; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) 3-Methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer, fremgangsmåder til deres fremstilling, herbicide midler indeholdende dem, deres anvendelse som herbicider samt fremgangsmåde til fremstilling af de herbicide midler

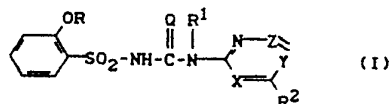
(56) Fremdragne publikationer

DK ans. nr. 3186/81 (163664)
EP off.g.skrift nr. 48143, 128274, 152378

(57) Sammendrag:

3249-87

Hidtil ukendte 3-substituerede 1-(2-halogenalkoxy-benzensulfonyl)-3-heteroaryl-(thio)urinstoffer med den almene formel I



hvor:

- R betyder halogenalkyl,
- Q betyder oxygen eller svovl,
- R¹ betyder hver især eventuelt substitueret alkyl, alkenyl, alkynyl eller aralkyl,
- R² betyder hydrogen, halogen, hydroxy, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, halogenalkylthio, amino, alkylamino eller dialkylamino,
- X betyder nitrogen eller CH,
- Y betyder nitrogen eller CR³, hvori
- R³ betyder hydrogen, halogen, cyano, alkyl, formyl, alkylcarbonyl eller alkoxy carbonyl, og

fortsættes

3249-87

Z betyder nitrogen eller CR^4 , hvori

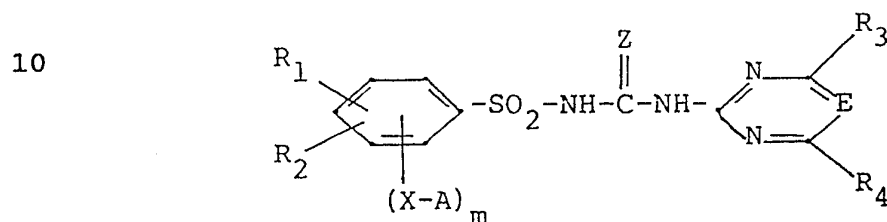
R^4 betyder hydrogen, halogen, hydroxy, alkyl, halogenalkyl, alkoxy, halogenalkoxy, alkylthio, alkylamino eller dialkylamino,

samt deres salte kan fremstilles ved forskellige fremgangsmåder.

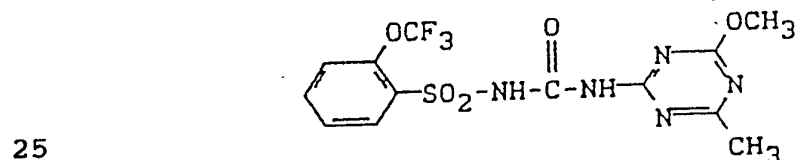
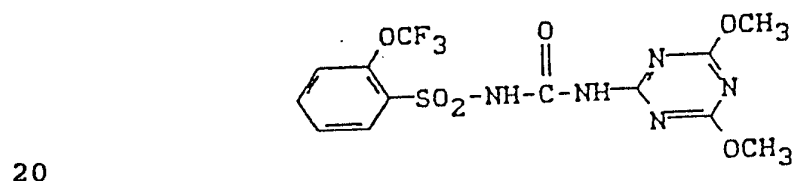
Forbindelserne med formelen I kan anvendes som herbicider.

Opfindelsen angår hidtil ukendte 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer, fremgangsmåder til deres fremstilling, herbicide midler indeholdende dem, deres anvendelse som herbicider samt en
5 fremgangsmåde til fremstilling af de herbicide midler.

Fra DK patentansøgning nr. 3186/81 kendes N-phenylsulfonyl-N'-pyrimidinyl- og -triazinyl-urinstoffer med strukturen



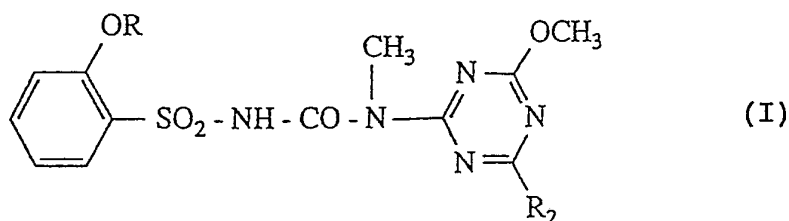
15 f.eks. forbindelserne med formlerne



Disse kendte forbindelser er anvendelige som selektive herbicider, men deres selektivitet er ikke altid helt tilfredsstillende.

30 De hidtil ukendte 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer ifølge opfindelsen er forbindelser med den almene formel I

5



hvor

R betyder CHF_2 eller CF_3 , og

10 R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 ,

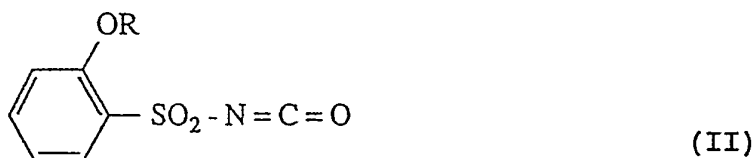
samt salte af forbindelserne med formlen I med natrium, kalium, magnesium eller calcium.

Forbindelserne med formlen I kan i modsætning til de kendte, strukturelt nærmestliggende forbindelser ikke blot
 15 anvendes som selektive hvede-herbicider, men desuden - og med særlig fordel - også som selektive majsherbicider. Desuden har forbindelserne med formlen I i modsætning til de kendte forbindelser, der er meget hydrolysestabile og dermed meget persistente (dvs. langvarigt virkende), praktisk taget
 20 ingen - uønsket - persistens, men nedbrydes relativt hurtigt i jorden ved hydrolyse (hvilket er særdeles ønsket ved deres anvendelse i landbruget).

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af forbindelserne ifølge opfindelsen, hvilken frem-
 25 gangsmåde er ejendommelig ved, at

a) 2-fluormethoxy-benzensulfonyl-isocyanater med formlen II

30

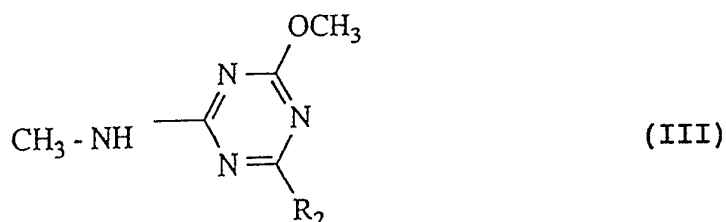


hvor

R betyder CHF_2 eller CF_3 ,

35 omsættes med N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-aminer med formlen III

3



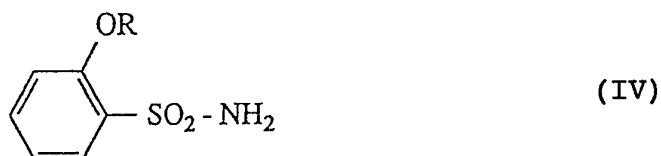
5

hvor

R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 ,

eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i
 nærværelse af katalysatorer, og de således fremstillede
 forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magne-
 sium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder, eller
 b) 2-fluormethoxy-benzensulfonsyreamid med formlen IV

15



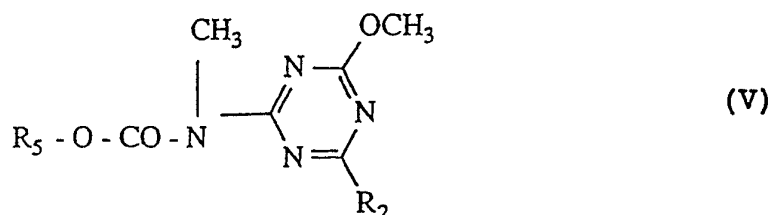
20

hvor

R betyder CHF_2 eller CF_3 ,

omsættes med N-methyl-N-(1,3,5-triazin-2-yl)-urethaner med
 formlen V

25



30

hvor

R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 , og

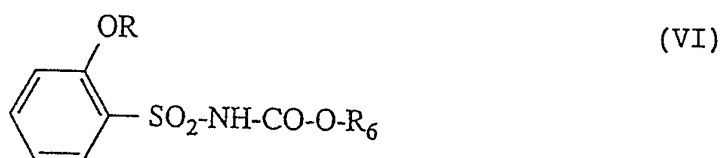
R_5 betyder C_{1-4} -alkyl, benzyl eller phenyl,

eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i
 nærværelse af syreacceptorer, og de således fremstillede

forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder, eller

c) N-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urethaner med formlen VI

5



10

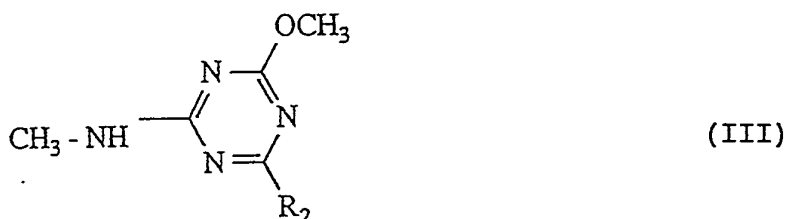
hvor

R betyder CHF₂ eller CF₃, og

R₆ betyder C₁₋₄-alkyl, benzyl eller phenyl,

omsættes med N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-aminer med formlen

15 III



20

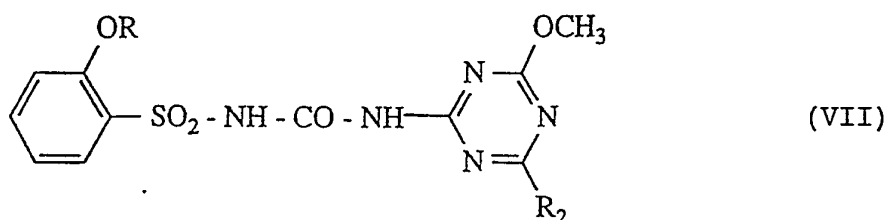
hvor

R₂ betyder CH₃ eller OCH₃,

25 eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i nærværelse af syreacceptorer, og de således fremstillede forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder, eller

d) 1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-urinstoffer med formlen VII

30



35

hvor

R betyder CHF_2 eller CF_3 , og

R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 ,

omsættes med forbindelser (methyleringsmidler) med formlen

5 VIII



(VIII)

hvor

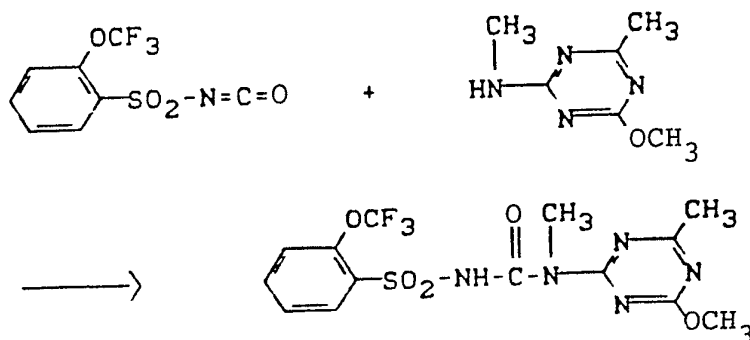
W betyder en nucleophil afgående gruppe,

eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i

10 nærværelse af syreacceptorer, og de således fremstillede forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder.

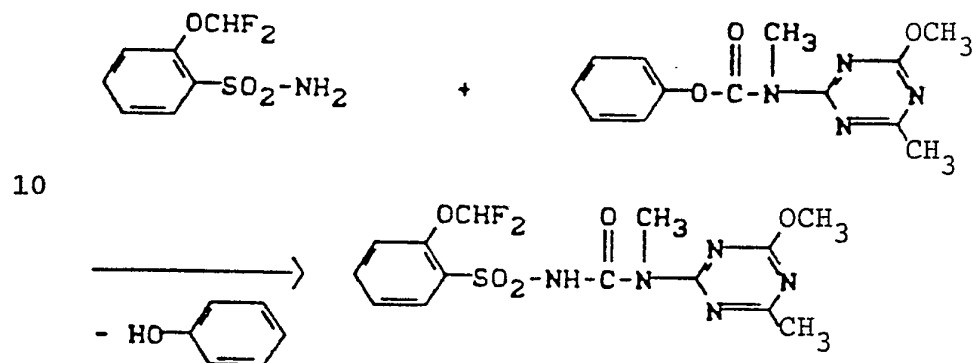
Opfindelsen angår endvidere herbicide midler, som er ejendommelige ved et indhold af mindst ét 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstof
 15 med formlen I, eventuelt i form af natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsaltet; anvendelsen af 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer med formlen I eller deres natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte til bekæmpelse af uønsket plantevækst
 20 samt en fremgangsmåde til fremstilling af herbicide midler, der er ejendommelig ved, at 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer med formlen I eller deres natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte blandes med strækkemidler og/eller overfladeaktive midler.

Anvendes f.eks. til fremgangsmådevariant a) 2-trifluormethoxy-benzensulfonyl-isocyanat og 4-methoxy-6-methyl-2-methylamino-1,3,5-triazin som udgangsforbindelser, kan
 30 reaktionsforløbet skitseres ved følgende reaktionsskema:

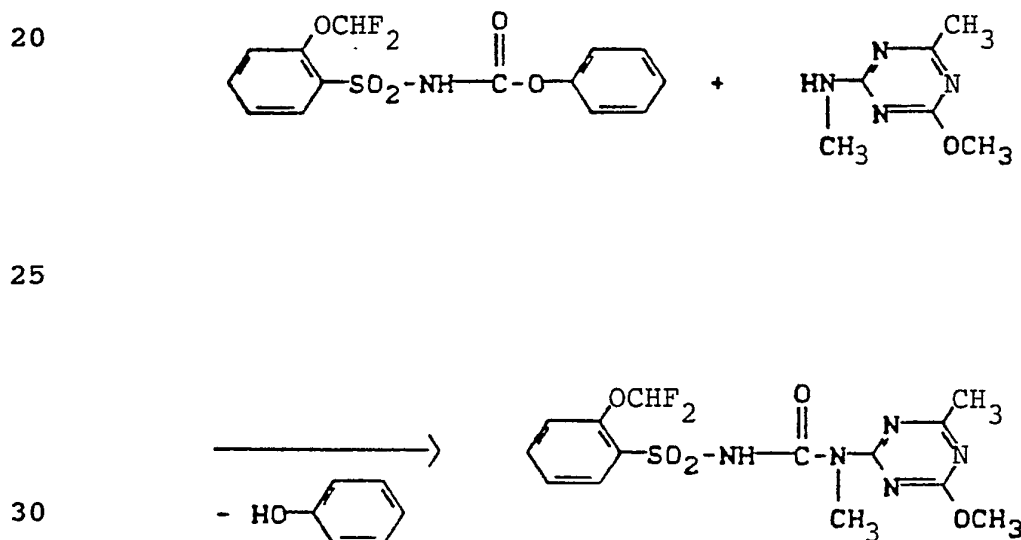


35

Anvendes f.eks. til fremgangsmådevariant b) 2-difluor-methoxy-benzensulfonamid og O-phenyl-N-methyl-N-(4-methyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-urethan som udgangsforbindelser, kan reaktionsforløbet skitseres ved følgende reaktions-
5 skema:

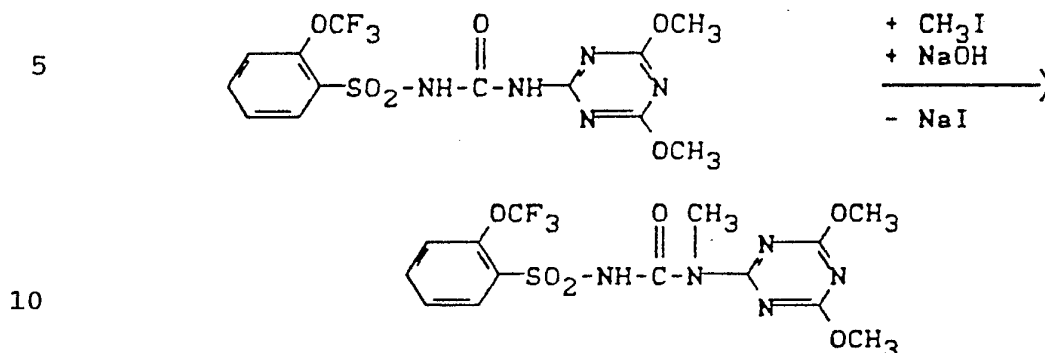


15 Anvendes f.eks. til fremgangsmådevariant c) O-phenyl-N-[2-difluormethoxy-benzensulfonyl]-urethan og 2-methylamino-4-methyl-6-methoxy-1,3,5-triazin som udgangsforbindelser, kan reaktionsforløbet skitseres ved følgende reaktionsskema:



35 Anvendes f.eks. til fremgangsmådevariant d) 1-(2-trifluormethoxy-benzensulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-

-triazin-2-yl)-urinstof og methyliodid som udgangsforbindelser, kan reaktionsforløbet skitseres ved følgende reaktions-skema:



De 2-fluormethoxy-benzensulfonyl-isocyanater, der skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen, er defineret ved formlen II.

15 Forbindelserne med formlen II er kendte og/eller kan fremstilles ved kendte fremgangsmåder, jfr. f.eks. de europæiske offentliggørelsesskrifter nr. 44.808 og 173.312 og USA-patentskrift nr. 4.514.212.

20 De N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-aminer, der desuden skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen er defineret ved formlen III.

Forbindelserne med formlen III er kendte og kan fremstilles ved kendte fremgangsmåder, jfr. f.eks. Chem. Pharm. Bull. 11 (1963), 1382, USA-patentskrift nr. 4.299.960 og 25 de europæiske offentliggørelsesskrifter 121.082, 125.205, 126.711 og 152.378.

De 2-fluormethoxy-benzensulfonsyreamider, der skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåde b) ifølge opfindelsen, er defineret ved formlen IV.

30 Forbindelserne med formlen IV er kendte, jfr. f.eks. Zh. Org. Khim. [J. Org. Chem. USSR], 8 (1972), 1023-1026 [eng. 1032-1034] og europæisk offentliggørelsesskrift nr. 44.808.

35 De N-methyl-N-(1,3,5-triazin-2-yl)-urethaner, der desuden skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåde b) ifølge opfindelsen, er defineret ved formlen V.

Forbindelserne med formlen V er kendte og kan fremstilles ved kendte fremgangsmåder, jfr. f.eks. de europæiske offentliggørelsesskrifter nr. 101.670, 121.082, 125.205, 126.711 og 152.378.

- 5 De N-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urethaner, der skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåde c) ifølge opfindelsen, er defineret ved formlen VI.

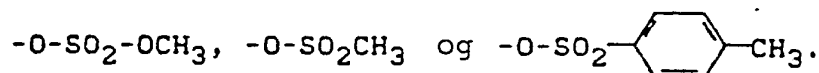
Forbindelserne med formlen VI er kendte, jfr. f.eks. de europæiske offentliggørelsesskrifter nr. 125.205,
10 121.082, 44.808 og 44.809.

De N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-aminer med formlen III, der desuden skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåde c) ifølge opfindelsen, er allerede beskrevet ved omtalen af fremgangsmådevariant a).

- 15 De 1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-urinstoffer, der skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåde d) ifølge opfindelsen, er defineret ved formlen VII.

Forbindelserne med formlen VII er kendte og/eller
20 kan fremstilles ved kendte metoder, jfr. f.eks. de europæiske offentliggørelsesskrifter nr. 44.808, 44.809 og 173.312.

De forbindelser, der desuden skal anvendes som udgangsforbindelser ved fremgangsmåden d) ifølge opfindelsen er defineret ved formlen VIII. I denne formel VIII betyder
25 W en nukleofil afgående gruppe, fortrinsvis chlorid, bromid, iodid,



- 30 Som eksempler på forbindelserne med formlen VIII skal nævnes: methylchlorid, -bromid og -iodid samt dimethylsulfat og p-toluensulfonsyremethylester.

Forbindelserne med formlen VIII er almindelig kendte forbindelser inden for den organiske kemi.

- 35 Fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen til fremstilling af de hidtil ukendte forbindelser med formlen I udføres for-

trinsvis under anvendelse af fortyndingsmidler. Som fortyndingsmidler kan derved praktisk taget alle indifferente organiske opløsningsmidler anvendes. Hertil hører fortrinsvis aliphatiske og aromatiske, eventuelt halogenerede carbonhydrider, f.eks. pentan, hexan, heptan, cyclohexan, petroleumsether, benzin, ligroin, benzen, toluen, xylen, methylenchlorid, ethylenchlorid, chloroform, carbontetrachlorid, chlorbenzen og o-dichlorbenzen, ethere, f.eks. diethyl- og dibutylether, glycol- og diglycoldimethylether, tetrahydrofuran og dioxan, ketoner, f.eks. acetone, methyl-ethyl-, methyl-isopropyl- og methyl-isobutyl-keton, estere, f.eks. methyl- og ethylacetat, nitriler, f.eks. acetonitril og propionitril, amider, f.eks. dimethylformamid, dimethylacetamid og N-methylpyrrolidon, samt dimethylsulfoxid, tetramethylensulfon og hexamethylenphosphorsyretriamid.

Fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen udføres eventuelt i nærværelse af en katalysator. Hertil hører især aliphatiske, aromatiske eller heterocycliske aminer, f.eks. triethylamin, N,N-dimethylanilin, pyridin, 2-methyl-5-ethylpyridin, 4-dimethylamino-pyridin, diazabicyclooctan (DABCO), diazabicyclononen (DBN) og diazabicycloundecen (DBU).

Reaktionstemperaturerne ved fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen kan varieres inden for et større område. Sædvanligvis arbejdes ved temperaturer mellem 0 og 150°C, fortrinsvis ved temperaturer mellem 20 og 100°C.

Fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen udføres sædvanligvis under normalt tryk. Det er dog også muligt at arbejde under forhøjet eller formindsket tryk.

Til udførelsen af fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen anvendes sædvanligvis 1,0 til 3,0 mol, fortrinsvis 1,0 til 2,0 mol 2-fluormethoxy-benzensulfonyl-isocyanat med formlen II pr. mol N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-amin med formlen III.

Udgangsforbindelserne med formlerne II og III og eventuelt katalysatoren og fortyndingsmidlet bringes sædvanligvis sammen ved stuetemperatur eller under let udvendig af-

0

køling, og reaktionsblandingen omrøres indtil reaktionens afslutning, eventuelt ved forhøjet temperatur.

5 Oparbejdningen og isoleringen af de hidtil ukendte forbindelser med formlen I sker ved gangse metoder: når forbindelserne med formlen I udfældes krystallinsk, isoleres de ved vakuumfiltrering. Ellers tilsættes - eventuelt efter inddampning - vand og et med vand praktisk taget ikke blandbart organisk opløsningsmiddel, og efter grundig rystning skilles den organiske fase fra, tørres, filtreres og inddampes, hvorved produkterne med formlen I forbliver i remanensen.

10 Den ovenfor under b) beskrevne fremgangsmåde til fremstilling af forbindelserne med formlen I udføres fortrinsvis i nærværelse af fortyndingsmidler. Herved kan de samme organiske opløsningsmidler anvendes, som er nævnt ovenfor ved omtalen af fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen.

Som syreacceptorer ved fremgangsmåde b) ifølge opfindelsen kan alle sædvanligvis til sådanne omsætninger anvendelige syrebindende midler anvendes. Fortrinsvis anvendes 20 alkalimetahydroxider, f.eks. natrium- og kaliumhydroxid, jordalkalimetahydroxider, f.eks. calciumhydroxid, alkalimetahcarbonater og -alkoholater, f.eks. natrium- og kaliumcarbonat og natrium- og kaliummethanolat og -ethanolat, endvidere aliphatiske, aromatiske eller heterocycliske 25 aminer, f.eks. triethylamin, trimethylamin, dimethylanilin, dimethylbenzylamin, pyridin, 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) og 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Reaktionstemperaturerne ved fremgangsmåde b) ifølge opfindelsen kan varieres inden for et større område. Sædvanligvis arbejdes der ved temperaturer mellem -20 og 100°C , 30 fortrinsvis ved temperaturer mellem 0 og 50°C .

Fremgangsmåde b) ifølge opfindelsen udføres sædvanligvis under normalt tryk. Det er dog også muligt at arbejde 35 under forhøjet eller formindsket tryk.

Til udførelsen af fremgangsmåde b) ifølge opfindelsen anvendes sædvanligvis 1,0 til 1,5 mol, fortrinsvis 1,0 til 1,2 mol 2-fluormethoxy-benzensulfonamid med formlen IV pr. mol N-methyl-N-(1,3,5-triazin-2-yl)-urethan med formlen V.

Udgangsforbindelserne med formlerne IV og V og i givet fald syreacceptoren og fortyndingsmidlet bringes sædvanligvis sammen ved stuetemperatur eller under let udvendig afkøling, og reaktionsblandingen omrøres indtil reaktionens afslutning, eventuelt ved forhøjet temperatur. Op-
arbejdningen og isoleringen af de hidtil ukendte forbindelser med formlen I kan foretages ved gængse metoder: sædvanligvis udrøres der - eventuelt efter inddampning - med vand og syrnes eventuelt med saltsyre. Når forbindelserne med
formlen I herved udfældes krystallinsk, isoleres de ved vakuumfiltrering. I modsat fald ekstraheres der med et med vand praktisk taget ikke blandbart opløsningsmiddel, f.eks. ethylacetat og methylenchlorid, og den organiske fase skilles fra, tørres, filtreres og inddampes, hvorved produkterne med formlen I forbliver i remanensen.

Den ovenfor under c) beskrevne fremgangsmåde til fremstilling af forbindelserne med formlen I udføres fortrinsvis i nærværelse af fortyndingsmidler. Herved kan de samme organiske opløsningsmidler anvendes, som er nævnt
ovenfor ved omtalen af fremgangsmåde a) ifølge opfindelsen.

Fremgangsmåde c) udføres fortrinsvis i nærværelse af en syreacceptor. Som sådan kan herved de samme uorganiske syrebindende midler og organiske baser anvendes, som er nævnt ovenfor ved omtalen af fremgangsmåde b) ifølge opfindelsen. Reaktionstemperaturerne ved fremgangsmåde c) ifølge opfindelsen kan varieres inden for et større område. Sædvanligvis arbejdes der ved temperaturer mellem -20 og 100°C , fortrinsvis ved temperaturer mellem 0 og 50°C . Fremgangsmåde c) ifølge opfindelsen udføres sædvanligvis under normalt tryk. Det er dog også muligt at arbejde under forhøjet eller formindsket tryk.

Til udførelsen af fremgangsmåde c) ifølge opfindelsen anvendes sædvanligvis 1,0 til 1,5 mol, fortrinsvis 1,0 til 1,2 mol N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-amin med formlen III pr. mol N-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urethan med formlen VI.

Udførelsen og oparbejdningen ved fremgangsmåde c) kan foretages som beskrevet ovenfor for fremgangsmåde b).

Ved udførelsen af fremgangsmåde d) ifølge opfindelsen kan der som fortyndingsmidler fortrinsvis anvendes polære organiske opløsningsmidler. Fortrinsvis anvendes her- ved ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon, methyliso- propylketon og methylisobutylketon, nitriler, amider, f.eks. dimethylformamid, dimethylacetamid og N-methylpyrrolidon, samt ethere, f.eks. diethyl- og dibutylether, glycol- og diglycoldimethylether, tetrahydrofuran og dioxan.

Som syreacceptorer ved udførelsen af fremgangsmåde d) ifølge opfindelsen kan der fortrinsvis anvendes stærkt basiske, men svagt nukleofile stoffer. Fortrinsvis anvendes alkalimetallhydrider, f.eks. natrium- og kaliumhydrid, jordalkalimetallhydrider, f.eks. calciumhydrid, alkalimetallcarbonater og -alkoholater, f.eks. natrium- og kaliumcarbonat, natrium- og kaliummethanolat eller -ethanolat og kalium-tert.butanolat, endvidere 1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) og 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Reaktionstemperaturen ved fremgangsmåde d) ifølge opfindelsen til fremstilling af de hidtil ukendte forbindelser med formlen I kan varieres inden for et større område. Sædvanligvis arbejdes der ved temperaturer mellem 0 og 100°C, fortrinsvis mellem 0 og 80°C. Fremgangsmåde d) ifølge opfindelsen udføres sædvanligvis under normalt tryk.

Til udførelsen af fremgangsmåde d) ifølge opfindelsen anvendes de nødvendige udgangsforbindelser sædvanligvis i tilnærmelsesvis ækvimolære mængder. Det er dog også muligt at anvende en af de to reaktionsdeltagere i et større overskud. Reaktionen udføres sædvanligvis i et passende

fortyndingsmiddel i nærværelse af en syreacceptor, og reaktionsblandingen omrøres i flere timer ved den i hvert tilfælde nødvendige temperatur. Oparbejdningen ved fremgangsmåde d) ifølge opfindelsen sker ved gængse metoder.

5 Forbindelserne med formlen I ifølge opfindelsen kan ved gængse metoder omdannes til de omhandlede metalsalte deraf. Hertil dispergeres forbindelserne med formlen I sædvanligvis i indifferente opløsningsmidler, såsom de ovenfor til fremgangsmåderne a) til d) anførte, og omsættes med
10 tilnærmelsesvis ækvimolære mængder opløselige forbindelser af de pågældende metaller, f.eks. natriummethanolat, kaliumethanolat eller calciumhydroxid, og omrøres ved stuetemperatur.

Når saltene herved udfældes krystallinsk, isoleres
15 de ved vakuumfiltrering. I modsat fald fås de på krystallinsk form efter afdestillering af opløsningsmidlet.

De aktive forbindelser ifølge opfindelsen kan anvendes som defolianter, desikkanter, plantebekæmpelsesmidler og især som ukrudtsudryddelsesmidler. Ved ukrudt skal i
20 bredeste forstand forstås alle planter, der vokser på steder, hvor de er uønskede. Om forbindelserne ifølge opfindelsen virker som totale eller selektive herbicider, afhænger især af den anvendte mængde.

De aktive stoffer ifølge opfindelsen kan f.eks. an-
25 vendes ved følgende planter:

Dikotyle ukrudtsplanter af slægterne: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia,
30 Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver og Centaurea.

Dikotyle kulturplanter af slægterne: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica,
35 Lactuca, Cucumis og Cucurbits.

0

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

5

Monokotyle kulturplanter af slægterne: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus og Allium.

10

Anvendelsen af de aktive stoffer ifølge opfindelsen er dog på ingen måde begrænset til disse slægter, men udstrækker sig på samme måde også til andre planter.

15

Forbindelserne er afhængigt af koncentrationen egnede til total ukrudtsbekæmpelse, f.eks. på industri- og sporområder og på veje og pladser med og uden træbevoksning. Ligeledes kan forbindelserne anvendes til ukrudtsbekæmpelse i vedvarende kulturer, f.eks. skovbrug, pryddplanter, frugt-, vin-, citrusfrugt-, nødde-, banan-, kaffe-, te-, gummi-, oliepalme-, kakao-, bærfrugt- og humleplantninger, og til selektiv ukrudtsbekæmpelse i énnårige kulturer.

20

De aktive forbindelser ifølge opfindelsen udviser ved en meget stærk virkning mod dikotyle ukrudtsarter god forlidelighed i monokotyle kulturer såsom især hvede, byg, ris og majs og udviser desuden praktisk taget ingen vedvarende virkning (persistens), da de meget hurtigt nedbrydes.

25

De aktive forbindelser kan overføres i de gængse præparatformer, såsom opløsninger, emulsioner, sprøjtepulvere, suspensioner, pulvere, støvemidler, pastaer, opløselige pulvere, granulater, suspensions-emulsions-koncentrater, imprægnerede naturlige og syntetiske stoffer samt mikrokapsler i polymere stoffer.

30

Disse præparater fremstilles på kendt måde, f.eks. ved blanding af de aktive forbindelser med strækkemidler, dvs. flydende opløsningsmidler og/eller faste bærestoffer, eventuelt under anvendelse af overfladeaktive midler, dvs.

35

0

emulgeringsmidler, dispergeringsmidler og/eller skumdannende midler.

Når vand benyttes som strækkemiddel, kan der f.eks. også anvendes organiske opløsningsmidler som hjælpeopløsningsmidler. Som flydende opløsningsmidler kan især anvendes aromatiske carbonhydrider, f.eks. xylen, toluen eller alkylnaphthalener, chlorerede aromatiske og aliphatiske carbonhydrider, f.eks. chlorbenzener, chlorethylener eller methylenchlorid, aliphatiske carbonhydrider, f.eks. cyclohexan, paraffiner, f.eks. mineraloliefraktioner, mineralske og vegetabiliske olier, alkoholer, f.eks. butanol eller glycol samt deres ethere og estere, ketoner, f.eks. acetone, methylethylketon, methyilisobutylketon eller cyclohexanon, stærkt polære opløsningsmidler, f.eks. dimethylformamid og dimethylsulfoxid, samt vand.

Som faste bærestoffer kan f.eks. anvendes ammoniumsalte og naturlige stensmelter, såsom kaoliner, lerarter, talkum, kridt, kvarts, attapulgit, montmorillonit eller diatoméjord, og syntetiske stensmelter, såsom højdispers kiseltsyre, aluminiumoxid og silicater. Som faste bærestoffer for granulater kan f.eks. anvendes knuste og fraktionerede naturlige mineraler, såsom calcit, marmor, pimpsten, sepiolith og dolomit, syntetiske granulater af uorganiske og organiske melarter samt granulater af organisk materiale, såsom savsmuld, kokosnøddeskaller, majscolber og tobaksstængler. Som emulgerings- og/eller skumdannende midler kan f.eks. anvendes ikke-ioniske og anioniske emulgatorer, såsom polyoxyethylenfedtsyreestere, polyoxyethylenfedtalkoholethere, f.eks. alkylarylpolyglycolethere, alkylsulfonater, alkylsulfater, arylsulfonater samt proteinhydrolysater. Som dispergeringsmidler kan f.eks. anvendes lignin-sulfitaffaldslud og methylcellulose.

I præparaterne kan der anvendes klæbemidler såsom carboxymethylcellulose, naturlige og syntetiske, pulverformige, kornformige eller latexformige polymere, såsom gummi arabicum, polyvinylalkohol og polyvinylacetat, samt naturli-

0

ge phospholipider, såsom kefaliner og lecithiner, og syntetiske phospholipider. Yderligere additiver kan være mineral-
ske og vegetabiliske olier.

5

Der kan anvendes farvestoffer såsom uorganiske pigmenter, f.eks. jernoxid, titanoxid og berlinerblåt, og organiske farvestoffer, f.eks. alizarin-, azo- og metalphthalocyaninfarvestoffer, og spornæringsstoffer såsom salte af jern, mangan, bor, kobber, cobolt, molybdæn og zink.

10

Præparaterne indeholder sædvanligvis mellem 0,1 og 95 vægt% aktiv forbindelse, fortrinsvis mellem 0,5 og 90%. De aktive forbindelser ifølge opfindelsen kan i sig selv eller i deres præparater også anvendes til ukrudtsbekæmpelse i blanding med kendte herbicider, hvorved færdigpræparater eller tankblandinger er mulige.

15

Til blandingerne kan der anvendes kendte herbicider som f.eks. N-(2-benzothiazolyl)-N,N'-dimethylurinstof, 3-(3-chlor-4-methylphenyl)-1,1-dimethylurinstof, 3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurinstof, 2-chlor-N-{[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl]-amino]-carbonyl}-benzensulfonamid, ethyl-2-{[(4-chlor-6-methoxy-2-pyrimidyl)amino-carbonyl]aminosulfonyl}-benzoat, 2-ethylamino-6-(1,1-dimethylethyl-amino)-4-methylthio-1,3,5-triazin, 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on, 1-amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-1,3,5-triazin-2,4-(1H,3H)-dion, 5-(2-chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid, (2-ethoxy-1-methyl-2-oxo-ethyl)-5-(2-chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitrobenzoat, 2-[4-(2,4-dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsyremethylester, 2-{4-[(3-chlor-5-trifluormethyl-2-pyridinyl)oxy]-phenoxy}-propionsyre, den R-enantiomere 2-{4[(3,5-dichlor-2-pyridinyl)oxy]-phenoxy}-propionsyre-(trimethylsilyl)-methylester, 2,4-dichlorphenoxyeddikesyre, 2-(2,4-dichlorphenoxy)-propionsyre, 4-chlor-2-methyl-phenoxy-eddikesyre, 2-(4-chlor-2-methyl)-phenoxy)-propionsyre, 3,5-diiod-4-hydroxy-benzonitril, 3,5-dibrom-4-hydroxy-benzonitril, 2-[5-methyl-

35

0

--5-(1-methylethyl)-4-oxo-2-imidazolin-2-yl]-3-pyridincarb-
oxylsyre, 2-(1-ethoxyamino-butyliden)-5-(2-ethylthiopropyl)-
-1,3-cyclohexandion, [(4-amino-3,5-dichlor-6-fluor-2-pyri-
dyl)oxy]-eddikesyre og 3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazinon-
5 --(4)-2,2-dioxid. Nogle blandinger er overraskende også i be-
siddelse af synergistisk virkning.

10

Også blanding med andre kendte aktive stoffer såsom
fungicider, insecticider, akaricider, nematodicider, be-
skyttelsesstoffer mod fuglebid, plantenæringsstoffer og
jordstrukturforbedringsmidler er mulig.

15

De aktive forbindelser kan anvendes i sig selv eller
i form af deres præparater eller de deraf ved yderligere for-
tyndning fremstillede anvendelsesformer, såsom brugsfærdige
opløsninger, suspensioner, emulsioner, pulvere, pastaer og
granulater. Anvendelsen sker på gængs måde, f.eks. ved ud-
hældning, sprøjtning, spray-behandling eller udstrøning.

De aktive stoffer ifølge opfindelsen kan påføres båd-
e før og efter planternes spiring. De kan også indarbejdes
i jorden før såningen.

20

Den anvendte mængde aktivt stof kan variere inden
for et større område. Den afhænger især af arten af den øn-
skede virkning. Sædvanligvis ligger de påførte mængder mel-
lem 0,01 og 10 kg aktivt stof pr. ha jordareal, fortrinsvis
mellem 0,05 og 5 kg/ha.

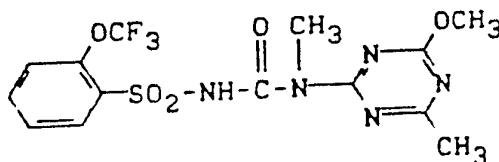
25

Fremstillingen og anvendelsen af de aktive stoffer i-
følge opfindelsen fremgår af de følgende eksempler.

Fremstillingseksempler

30

Eksempel 1



35

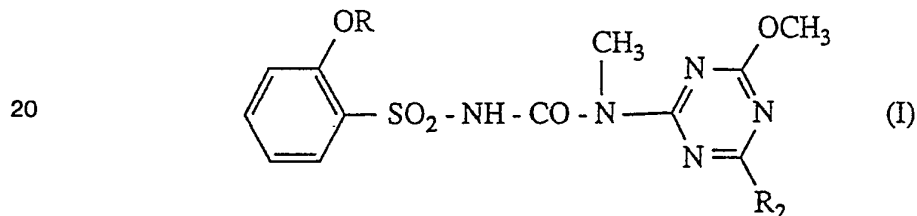
0

(Fremgangsmådevariant d))

4,1 g (0,01 mol) 3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-
-2-yl)-1-(2-trifluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstof opta-
ges i 50 ml tetrahydrofuran, og dertil sættes efter hinanden
5 2,4 g (0,02 mol) kalium-tert.butanolat og 1,7 g (0,018 mol)
dimethylsulfat. Efter 2 timers omrøring ved 25°C indampes,
og der syrnes med 10%'s saltsyre og tilsættes ethanol. Det
krystallinske udfældede produkt suges fra og tørres.

Der fås 3,0 g (71% af det teoretiske) 3-methyl-3-(4-
10 -methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-trifluormethoxy-
-benzensulfonyl)-urinstof som hvide krystaller med smelte-
punkt 162°C.

Ved de fremgangsmåder, der er beskrevet
eksempelvis ovenfor, kan de i den følgende tabel
15 IV anførte forbindelser med formlen I fremstilles:



25

30

35

Tabel IV

	Eks. nr.	R	R ₂	Smp. (°C)
5	2	-CHF ₂	CH ₃	156
	3	-CHF ₂	OCH ₃	167
	4	-CF ₃	OCH ₃	138

10

Eksempel A

Præemergens-forsøg

Opløsningsmiddel: 5 vægtdele acetone

Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolglycolether

15

Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel, den angivne mængde emulgator til-sættes, og koncentrationen fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

20

Frø af forsøgsplanterne udsås i normal jord og over-hældes efter 24 timer med præparatet af aktivt stof. Der-ved holdes vandmængden pr. arealenhed hensigtsmæssigt kon-stant. Koncentrationen af aktivt stof i præparatet spiller ingen rolle, afgørende er kun den påførte mængde aktivt stof pr. arealenhed. Efter 3 uger bedømmes planternes beskadigel-sesgrad i procentisk beskadigelse i sammenligning med udvik-lingen af de ubehandlede kontroller. Herved betyder:

25

0% = ingen virkning (som ubehandlede kontroller)

100% = total udryddelse.

30

De aktive stoffer ifølge opfindelsen udviser i dette forsøg en særdeles god herbicid virkning, f.eks. ved den selektive bekæmpelse af Abutilon, Datura, Sinapis og Stellaria i hvede.

35

Eksempel B

Postemergens-forsøg

Opløsningsmiddel: 5 vægtdele acetone

Emulgator: 1 vægtdel alkylarylpolglycolether

5 Til fremstilling af et hensigtsmæssigt præparat af aktivt stof blandes 1 vægtdel aktivt stof med den angivne mængde opløsningsmiddel, den angivne mængde emulgator til-sættes, og koncentrationen fortyndes med vand til den ønskede koncentration.

10 Med præparatet af aktivt stof besprøjtes forsøgsplanter, der har en højde på 5 til 15 cm, således at de i hvert tilfælde ønskede mængder aktivt stof pr. arealenhed udbringes. Koncentrationen i sprøjtevæsken vælges således, at de i hvert tilfælde ønskede mængder aktivt stof udbringes i

15 2000 liter vand/ha. Efter 3 uger bedømmes planternes beskadigelsesgrad i procentisk beskadigelse i sammenligning med udviklingen af de ubehandlede kontroller. Herved betyder:

0% = ingen virkning (som ubehandlede kontroller)

100% = total udryddelse.

20 De anvendte aktive stoffer, anvendelsesmængderne, plantearterne og de opnåede resultater fremgår af de følgende tabeller B-1 og B-2.

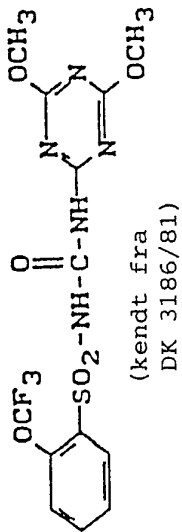
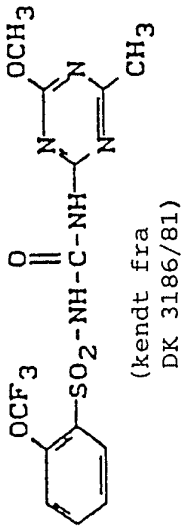
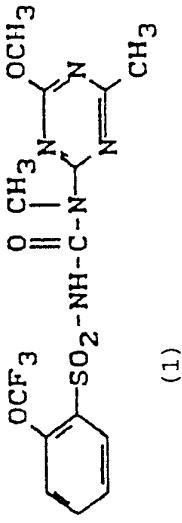
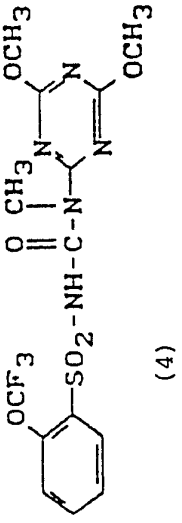
Som det fremgår af tabellerne har forbindelserne

25 ifølge opfindelsen en udmærket og i forhold til nært beslægtede forbindelser kendt fra DK patentansøgning nr. 3186/81 betydeligt forbedret selektiv herbicid virkning i kulturer af hvede og majs.

30

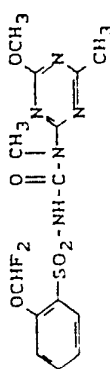
35

Tabel B-1: Post-emergens-forsøg/drivhus

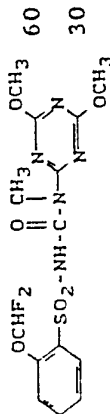
Aktiv forbindelse	Anvendelses- mængde g/ha	Hvede	Majs	Abutilon	Datura	Mentha	Sida	Solanum
Kendt teknik:  (kendt fra DK 3186/81)	125	20	70	100	95	70	70	70
 (kendt fra DK 3186/81)	125	30	90	100	95	70	70	80
Ifølge opfindelsen:  (1)	125	0	0	100	100	95	80	90
 (4)	125	0	0	100	100	90	90	90

Aktiv forbindelse	Anvendelses-	Hvede	Majs	Amaranthus	Chenopodium	Galinsoga	Helianthus	Ipomoea	Matricaria	Stellaria
	mængde									

(2)



(3)



I den følgende tabel er der anført hydrolyse-halveringstider for forbindelser kendt fra DK patentansøgning nr. 3186/81 og forbindelser ifølge opfindelsen.

Det fremgår af tabellen, at de kendte forbindelser
5 ved en pH-værdi på 6 (dvs. en pH-værdi i det område, som er typisk for jord) er meget bestandige mod hydrolytisk nedbrydning, medens forbindelserne ifølge opfindelsen let nedbrydes ved hydrolyse, dvs. ikke er persistente.

10

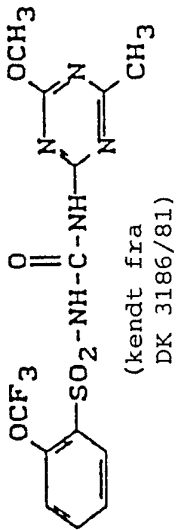
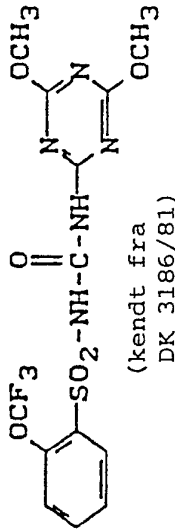
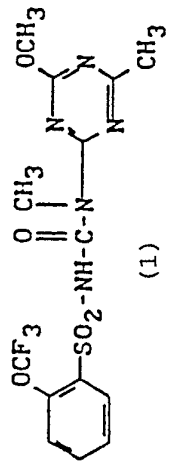
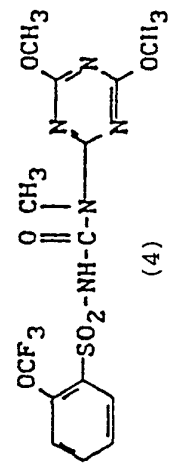
15

20

25

30

35

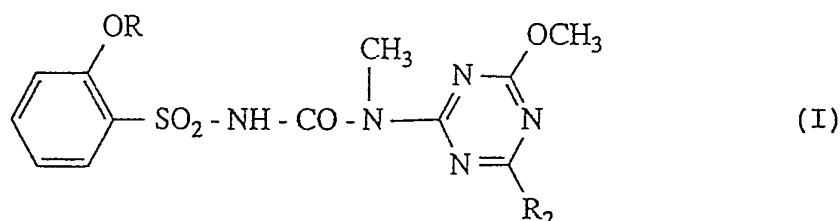
Aktiv forbindelse	Hydrolyse-halveringstid (timer)			
	ved pH:	4	6	9
Kendt teknik:  (kendt fra DK 3186/81) 18^a		> 250	> 250	> 250
 (kendt fra DK 3186/81) 27^a		> 250	> 250	> 250
Ifølge opfindelsen:  (1)	< 1	6 ^a	> 250	> 250
 (4)	< 1	6 ^a	> 250	> 250

(a = omtrentlig værdi)

P a t e n t k r a v :

1. 3-Methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer med formlen I

5



10

hvor

R betyder CHF₂ eller CF₃, og

R₂ betyder CH₃ eller OCH₃,

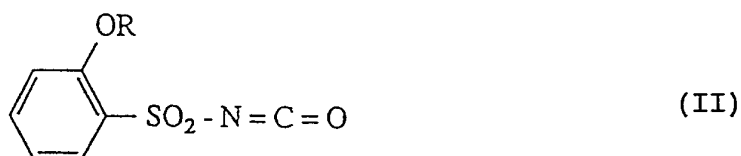
samt salte af forbindelserne med formlen I med natrium,

15 kalium, magnesium eller calcium.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at

20 a) 2-fluormethoxy-benzensulfonyl-isocyanater med formlen II

25

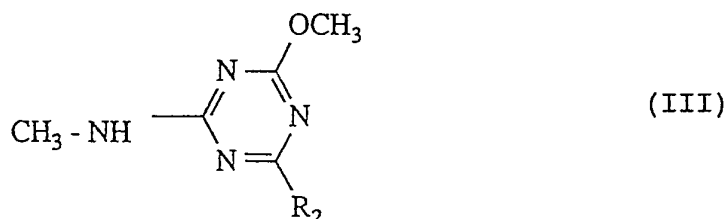


hvor

R betyder CHF₂ eller CF₃,

omsættes med N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-aminer med formlen

30 III



35

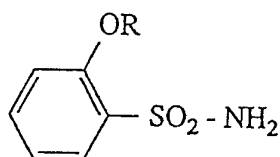
hvor

R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 ,

eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i nærværelse af katalysatorer, og de således fremstillede

- 5 forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder, eller
b) 2-fluormethoxy-benzensulfonsyreamid med formlen IV

10



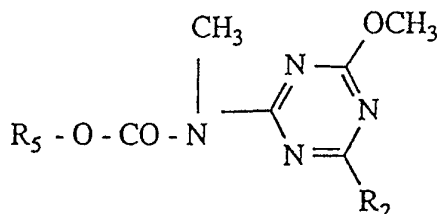
(IV)

hvor

- 15 R betyder CHF_2 eller CF_3 ,

omsættes med N-methyl-N-(1,3,5-triazin-2-yl)-urethaner med formlen V

20



(V)

- 25 hvor

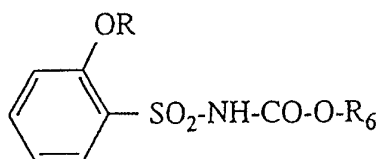
R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 , og

R_5 betyder C_{1-4} -alkyl, benzyl eller phenyl,

eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i nærværelse af syreacceptorer, og de således fremstillede

- 30 forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder, eller
c) N-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urethaner med formlen VI

35



(VI)

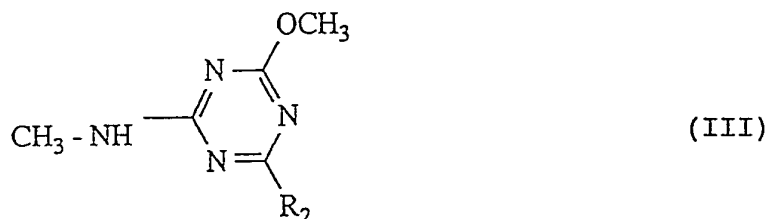
hvor

R betyder CHF_2 eller CF_3 , og

R_6 betyder C_{1-4} -alkyl, benzyl eller phenyl,

omsættes med N-methyl-(1,3,5-triazin-2-yl)-aminer med formlen

5 III

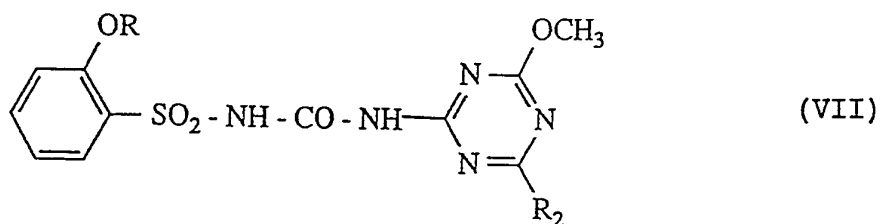


hvor

R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 ,

15 eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i nærværelse af syreacceptorer, og de således fremstillede forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder, eller
d) 1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-urinstoffer med formlen VII

20



hvor

R betyder CHF_2 eller CF_3 , og

30 R_2 betyder CH_3 eller OCH_3 ,

omsættes med forbindelser (methyleringsmidler) med formlen VIII



hvor

35 W betyder en nucleophil afgående gruppe,

eventuelt i nærværelse af fortyndingsmidler og eventuelt i

nærværelse af syreacceptorer, og de således fremstillede forbindelser eventuelt omdannes til natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge gængse metoder.

3. Herbicide midler, k e n d e t e g n e t ved et
5 indhold af mindst ét 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstof ifølge krav 1, eventuelt i form af natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsaltet.

4. Anvendelse af 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-yl)-1-
10 (2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer med formlen I eller deres natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge krav 1 til bekæmpelse af uønsket plantevækst.

5. Fremgangsmåde til fremstilling af herbicide midler, k e n d e t e g n e t ved, at 3-methyl-3-(1,3,5-triazin-2-
15 -yl)-1-(2-fluormethoxy-benzensulfonyl)-urinstoffer med formlen I eller deres natrium-, kalium-, magnesium- eller calciumsalte ifølge krav 1 blandes med strækkemidler og/eller overfladeaktive midler.