

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. September 2011 (09.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/107445 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 251/16 (2006.01) *A01P 13/00* (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01) *A01P 21/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/052962

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. März 2011 (01.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10155432.7 4. März 2010 (04.03.2010) EP
61/311,008 5. März 2010 (05.03.2010) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER CROPSCIENCE AG** [DE/DE]; Al-
fred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **OLENIK, Britta** [DE/
DE]; Birkenstr. 30, 46242 Bottrop (DE). **WALDRAFF,
Christian** [DE/DE]; Franz-Lehar-Weg 7, 61118 Bad Vil-
bel (DE). **RATSCHINSKI, Arno** [DE/DE]; Hammar-
skjöldring 104, 60439 Frankfurt (DE). **HINZ, Martin-
Holger** [DE/DE]; Mörikeweg 15, 42499 Hückeswagen
(DE). **RESSEL, Hans-Joachim** [DE/DE]; Siegfriedring
3B, 65795 Hattersheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER CROPSCIENCE
AG**; Patent- und Lizenzabteilung, Industriepark Höchst,
Gebäude K 801, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: HYDRATE AND ANHYDROUS CRYSTAL FORM OF THE SODIUM SALT OF 2-IODO-N-[(4-METHOXY-6-METHYL-1,3,5-TRIAZIN-2-YL)CARBAMOYL]BENZENESULFONAMIDE, PROCESS FOR PREPARATION THEREOF AND USE THEREOF AS HERBICIDES AND PLANT GROWTH REGULATORS

(54) Bezeichnung : HYDRAT UND WASSERFREIE KRISTALLFORM DES NATRIUMSALZES DES 2-IODO-N-[(4-METHOXY-6-METHYL-1,3,5-TRIAZIN-2-YL)CARBAMOYL]BENZOLSULFONAMIDS, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG, SOWIE DEREN VERWENDUNG ALS HERBIZIDE UND PFLANZENWACHSTUMSREGULATOREN

(57) Abstract: A hydrate and an anhydrous crystal form of the sodium salt of 2-iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzenesulfonamide are described. These thermodynamically stable crystal forms have particular advantages in the stability of suspension formulations.

(57) Zusammenfassung: Es werden ein Hydrat und eine wasserfreie Kristallform des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids beschrieben. Diese thermodynamisch stabilen Kristallformen weisen besondere Vorteile in der Stabilität von Suspensionformulierungen auf.



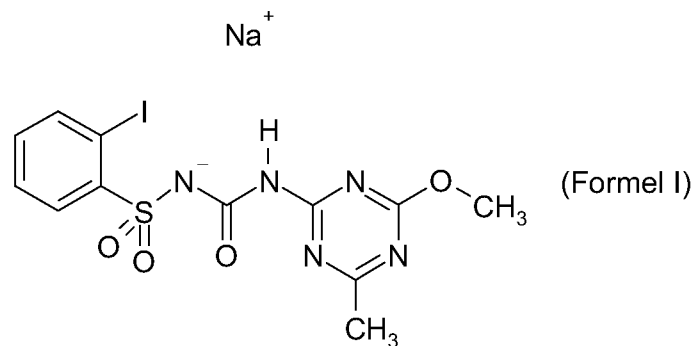
WO 2011/107445 A1

Hydrat und wasserfreie Kristallform des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, Verfahren zu deren
5 Herstellung, sowie deren Verwendung als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren.

10 Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel.

Spezieller betrifft sie Hydrate und eine wasserfreie Kristallform des Natriumsalzes
15 des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids der Formel (I)



Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Herbizide und
20 Pflanzenwachstumsregulatoren.

Es ist bekannt, dass einige organische Verbindungen in nur einer Kristallstruktur, andere (sog. Polymorphe) in verschiedenen Kristallstrukturen auftreten können, siehe dazu beispielsweise J. Bernstein, R.J. Davey, J.O. Henck, Angew. Chem. Int.
25 Ed., 1999, 38, 3440-3461. So sind beispielsweise aus EP 1 314 724 A1 zwei Kristallstrukturen des herbiziden Wirkstoffs Sulcotrione bekannt.

Die beispielsweise aus WO 2009/053058 (dort Verbindung I-2 in Tabelle 1) bekannte Verbindung der Formel (I) besitzt herbizide Eigenschaften und eignet sich für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln, die zur Unkrautbekämpfung herangezogen werden können. Jedoch hat sich gezeigt, dass die gemäß der Offenbarung von

5 WO 2009/053058 herstellbare amorphe Verbindung der Formel (I) sich nur bedingt für die Herstellung von anwenderfreundlichen Darreichungsformen eignet.

Anwenderfreundliche Darreichungsformen sind beispielsweise

Suspensionsformulierungen oder Feststoffformulierungen, in denen die Verbindung der Formel (I) fein vermahlen in fester Form vorliegt. In der praktischen Ausprüfung

10 hat sich gezeigt, dass die gemäß der Offenbarung von WO 2009/053058 herstellbare Verbindung der Formel (I) in Suspensionsformulierungen zu physikalisch instabilen Formulierungen führen kann. Es kann z.B. zu Ausfällungen, Kristallwachstum oder Verfestigung kommen, so dass die Suspensionsformulierung unbrauchbar wird. Diese Effekte können spontan auftreten oder über einen längeren

15 Zeitraum erfolgen und können nicht vorhergesagt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung einer geeigneten festen Form der in der WO 2009/053058 genannten Verbindung der Formel (I), die diese Nachteile überwindet und für die Herstellung einer über einen längeren

20 Zeitraum lagerstabilen Suspensionsformulierung geeignet ist.

Es wurden ein Hydrat sowie eine wasserfreie Kristallform der Verbindung der Formel (I) gefunden, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen und daher für die Herstellung von Suspensionsformulierungen wie Suspensionskonzentraten (SC),

25 Suspoemulsionen (SE) und Öldispersionen (OD), sowie für Feststoffformulierungen wie Granulaten (GR, SG und WG) und Pulvern (SP and WP) [CropLife international; Technical Monograph no°2, 6th edition; Catalogue of pesticide formulation types and international coding system] besonders geeignet sind.

30 Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Hydrat des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, sowie eine wasserfreie Form dieses Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-

triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids.

Die wasserfreie Kristallform besitzt ein charakteristisches Raman-Spektrum (Abb. 1) und ein charakteristisches Infrarot-Spektrum (Abb. 1a). Diese wasserfreie

5 Kristallform wird nachfolgend als auch als „Kristallform I“ bezeichnet.

Das Hydrat des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids (Kristallform II) hat ein charakteristisches Raman-Spektrum (Abb. 2) und ein charakteristisches Infrarot-Spektrum (Abb. 2a). Diese

10 Kristallform II wird nachfolgend auch als „Hydrat“ bezeichnet.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids zeigt für diese Kristallform charakteristische Signalketten, die in Tabelle 3 angegeben sind.

15

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Hydrates des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids zeigt für diese Kristallform charakteristische Signalketten, die in Tabelle 4 angegeben sind.

20

Beschreibung der Abbildungen

Abbildung 1 zeigt das Raman-Spektrum der wasserfreien Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzol-sulfonamids. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

25

Abbildung 1a zeigt das Infrarot-Spektrum der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 1a aufgeführt.

30

Abbildung 2 zeigt das Raman-Spektrum des Hydrats des Natriumsalzes des 2-

Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamids. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

- 5 Abbildung 2a zeigt das Infrarot-Spektrum des Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamids. Die Werte der Bandenmaxima in Wellenzahlen sind in Tabelle 2a aufgeführt.
- 10 Abbildung 3 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids. Die Werte der Reflexe sind in Tabelle 3 aufgeführt.
- 15 Abbildung 4 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids. Die Werte der Reflexe sind in Tabelle 4 aufgeführt.

20

25

30

Tabelle 1: Bandenmaxima der Raman-Spektren in $[\text{cm}^{-1} \pm 3]$

Kristallform I	
3127	891
3060	879
2930	870
1650	776
1633	737
1571	696
1562	589
1517	579
1446	567
1397	554
1368	540
1342	513
1273	437
1245	371
1186	341
1163	254
1136	245
1113	203
1096	176
1081	137
1040	120
1017	
991	

Tabelle 1a: Bandenmaxima der Infrarot-Spektren in $[\text{cm}^{-1} \pm 3]$

Kristallform I	
3364	966
1637	892
1624	880
1562	868
1508	818
1471	811
1445	785
1395	767
1369	754
1348	737
1279	705
1254	695
1243	640
1209	627
1166	584
1136	579
1113	568
1096	553
1080	
1037	
1011	
992	

Tabelle 2: Bandenmaxima der Raman-Spektren in [$\text{cm}^{-1} \pm 3$]

Hydrat	
3125	788
3060	740
3006	641
2962	587
2925	556
1664	539
1572	388
1562	373
1522	352
1445	342
1396	244
1370	205
1345	131
1276	112
1183	
1162	
1145	
1113	
1087	
1036	
1016	
992	
879	

Tabelle 2a: Bandenmaxima der Infrarot-Spektren in $[\text{cm}^{-1} \pm 3]$

Hydrat	
1648	706
1560	698
1519	640
1474	628
1446	586
1392	572
1365	554
1346	
1242	
1208	
1140	
1113	
1080	
1036	
1012	
992	
957	
877	
811	
787	
761	
735	

Tabelle 3: Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogrammes der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids

2 θ	D [$\text{\AA} \pm 0.2$]
6.0	14.7
8.9	9.9
9.9	9.0
11.1	8.0
12.8	6.9
16.7	5.3
24.0	3.7
24.3	3.7
26.6	3.4
26.9	3.3

5

Tabelle 4: Reflexe des Röntgenpulverdiffraktogrammes des Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids

2 θ	D [$\text{\AA} \pm 0.2$]
6.8	13.0
7.2	12.3
9.8	9.0
11.8	7.5
13.6	6.5
14.4	6.2
16.6	5.3
22.1	4.0
25.1	3.5
26.4	3.4

10

Zur Bestimmung der Raman-Spektren wurden mittels eines RFS 100/S FT-Raman der Fa. Bruker von jeder Partie mindestens ein Spektrum mit jeweils 128 Scans aufgenommen. Die Infrarot-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Fa. Bruker Tensor 37) mit jeweils 64 Scans aufgenommen. Die

- 5 Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem XPERT-PRO System mit einer Cu-Anode bei 25°C gemessen.

Herstellung

- 10 Das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids an sich kann beispielsweise nach einem der in der WO 2009/053058 genannten Verfahren hergestellt werden. In Abhängigkeit des bei der letzten Stufe des Verfahrens (Salzbildung) verwendeten Lösungsmittels, dessen Konzentration und der Temperaturführung kristallisiert das Natriumsalz des 2-Iodo-
- 15 N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids als Gemisch, als reine amorphe Form, oder als Hydrat aus.

- Die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids kann in allgemeiner Weise so hergestellt werden, dass man die nach der WO 2009/053058 erhältliche amorphe Form des Natrium Salzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids beziehungsweise Gemische davon in einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert und/oder löst und bis zur quantitativen Umwandlung in die Kristallform I bei Temperaturen von 0°C bis 80°C behandelt.

- 25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, wobei man die amorphe Form des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids beziehungsweise Gemische davon in Lösungsmitteln suspendiert und/oder löst und bis zur quantitativen Umwandlung in die Kristallform I bei Temperaturen von 0°C bis 80°C behandelt.
- 30

Geeignete Lösungsmittel, die in diesem Verfahren verwendet werden können, sind z.B. niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder Ketone wie Aceton, 2-Butanon, die auch in Mischung mit Wasser verwendet werden können. Als niedere Alkohole bzw. Ketone werden hier solche Verbindungen bezeichnet, die ein bis zehn Kohlenstoffatome aufweisen, bevorzugt ein bis fünf Kohlenstoffatome. Weitere geeignete Lösungsmittel sind Benzol, Toluol und Chlorbenzol.

Die Umwandlung in die Kristallform I erfolgt bei Temperaturen kleiner 100°C, bevorzugt bei Temperaturen von 0°C bis 80°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 30°C bis 80°C, ganz besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50°C bis 80°C. Die Dauer der Umwandlung hängt ab von der Temperatur und der Art des Lösungsmittels. Weiterhin hängt die Dauer der Umwandlung davon ab, ob Impfkristalle der Kristallform I verwendet werden. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt vorzugsweise mit einer Kühlrate von kleiner 25°C, besonders bevorzugt mit einer Kühlrate von kleiner 20°C. Die Umwandlung einer Suspension des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids kann in der Regel ohne die Verwendung von Impfkristallen in einem Zeitraum von 14 Tagen herbeigeführt werden. Werden bei der Umwandlung einer Suspension Impfkristalle der Kristallform I verwendet, ist im Allgemeinen eine Behandlungsdauer von mindestens 5 Stunden, bei der Verwendung größerer Mengen eine Behandlungsdauer von 24 bis 48 Stunden ausreichend, um eine quantitative Umwandlung der Kristalle in die Kristallform I zu erreichen.

Die erhaltenen Kristalle der Kristallform I werden schließlich abgetrennt und zur Entfernung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Kristallform I eignet sich aufgrund ihrer Stabilität hervorragend für die Zubereitung von Formulierungen, insbesondere Suspensionsformulierungen von Pflanzenschutzmitteln. Gegenstand der Erfindung sind daher auch

Pflanzenschutzmittel, welche die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids alleine oder in Mischung mit Hilfs- und Trägerstoffen, sowie in Mischung mit anderen Wirkstoffen enthalten. Die Erfindung schließt auch Mischungen der Kristallform I des

5 Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids mit amorphem Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids ein, z.B. solche, die an irgendeiner Stelle des erfindungsgemäßen Umwandlungsverfahrens des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids beziehungsweise Gemischen davon in die
10 Kristallform I auftreten. Bevorzugt wird eine Wirkstoffqualität mit mehr als 20 Gew.-% der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, besonders bevorzugt mit mehr als 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mit mehr als 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mit
15 mehr als 98 Gew.-%.

Gegebenenfalls wird das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids in der Kristallform I mit einem oder mehreren anderen Herbiziden gemischt. Auch solche Mischungen profitieren von
20 den vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kristallform I.

Aufgrund ihrer Stabilität eignet sich die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids ganz allgemein als Ausgangsmaterial für die Herstellung jedweder das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids enthal-
25 tendender Pflanzenschutzformulierungen, auch wenn das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids nach der Formulierung nicht mehr in dieser Form, sondern etwa in gelöster Form vorliegt.

30 Gegenstand der Erfindung sind daher auch Verfahren zur Herstellung von das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids enthaltenden Pflanzenschutzformulierungen,

welche die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids verwenden sowie das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids enthaltende Pflanzenschutzformulierungen, die aus der Kristallform I des

5 Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids erhalten wurden. Durch den Einsatz der Kristallform I wird die Sicherheit für Zubereitungen des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids erhöht und somit das Risiko falscher Dosierungen verringert.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, wobei man die amorphe Form des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids in Gemischen aus Acetonitril und Wasser, bevorzugt Acetonitril/Wasser (95 : 5 Vol. %) suspendiert und bis zur quantitativen Umwandlung in das Hydrat bei Temperaturen von 5°C bis 60°C behandelt.

15

Ebenfalls geeignete Lösungsmittel, die in diesem Verfahren verwendet werden können, sind wassermischbare Lösungsmittel z.B. niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder Ketone wie Aceton, 2-Butanon und Methylisobutylketon. Die erhaltenen Kristalle des Hydrats werden schließlich abgetrennt und zur Entfernung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20

Die Umwandlung einer Suspension des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids kann in der Regel ohne die Verwendung von Impfkristallen in einem Zeitraum von 2 - 10 Stunden herbeigeführt werden. Werden bei der Umwandlung einer Suspension Impfkristalle des Hydrats verwendet, kann die Umwandlung noch weiter beschleunigt werden.

25

Das erfindungsgemäße Hydrat eignet sich aufgrund seiner Stabilität ebenfalls hervorragend für die Zubereitung von Formulierungen, insbesondere Suspensionsformulierungen von Pflanzenschutzmitteln. Gegenstand der Erfindung

30

sind daher auch Pflanzenschutzmittel, welche das erfindungsgemäße Hydrat des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids alleine oder in Mischung mit Hilfs- und Trägerstoffen, sowie in Mischung mit anderen Wirkstoffen enthalten. Die Erfindung

5 schließt auch Mischungen des erfindungsgemäßen Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids mit amorphem Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids ein, z.B. solche, die an irgendeiner Stelle des erfindungsgemäßen Umwandlungsverfahrens des amorphen Natriumsalzes des 2-

10 Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids beziehungsweise Gemischen davon in dem erfindungsgemäßen Hydrat auftreten. Bevorzugt wird eine Wirkstoffqualität mit mehr als 20 Gew.-% des erfindungsgemäßen Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, besonders bevorzugt mit mehr als

15 90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mit mehr als 95 Gew.-% und am meisten bevorzugt mit mehr als 98 Gew.-%.

Gegebenenfalls wird das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids als Hydrat mit einem oder mehreren

20 anderen Herbiziden gemischt. Auch solche Mischungen profitieren von den vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Hydrats.

Aufgrund ihrer Stabilität eignet sich das erfindungsgemäße Hydrat des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids ganz allgemein als Ausgangsmaterial für die

25 Herstellung jedweder das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids enthaltender Pflanzenschutzformulierungen, auch wenn das Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids nach der

30 Formulierung nicht mehr in dieser Form, sondern etwa in gelöster Form vorliegt.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Verfahren zur Herstellung von das

Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids enthaltenden Pflanzenschutzformulierungen, welche das erfindungsgemäße Hydrat des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids verwenden sowie das

- 5 Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids enthaltende Pflanzenschutzformulierungen, die aus dem erfindungsgemäßen Hydrat des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids erhalten wurden. Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Hydrats wird die Sicherheit für Zubereitungen des
- 10 Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids erhöht und somit das Risiko falscher Dosierungen verringert.

- Das Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids können in bekannter Weise in
- 15 die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Suspensionskonzentrate, kolloidale Konzentrate, dispergierbare Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (Emulsionskonzentrate), Emulsionsbeizen, Suspensionsbeizen, Granulate, Mikrogranulate, Suspoemulsionen, Öldispersionen, wasserlösliche Granulate,
- 20 wasserlösliche Konzentrate und wasserdispergierbare Granulate, unter Verwendung geeigneter Hilfs- und Trägerstoffe oder Lösemittel. Hierbei soll die wirksame Verbindung in einer Konzentration von etwa 0,5 bis 90 Gew.-% der Gesamtmischung vorhanden sein, d.h. in Mengen, die ausreichend sind, um den notwendigen Dosierungsspiegel zu erreichen. Die Formulierungen werden
- 25 beispielsweise hergestellt durch Verstrecken der Kristallform I und/oder des Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids mit Lösemitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgier- und/oder Dispergiermitteln, und/oder anderen Hilfsstoffen, wie z.B. Penetrationshilfsmitteln.

Die Anwendung erfolgt in der üblichen Weise, indem die unerwünschten Pflanzen und/oder ihr Lebensraum mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff bzw. dessen Formulierung in Kontakt gebracht werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Hydrat und die erfindungsgemäße Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamids weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer zu bekämpfende perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen,
- 10 Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfasst. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der Kristallform I und/oder des Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids zur
- 15 Herstellung eines Pflanzenschutzmittels zur Behandlung des Unkrautbefalls.

- Wird beispielsweise das erfindungsgemäße Hydrat und/oder die erfindungsgemäße Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, vor dem Keimen auf die
- 20 Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

- 25 Bei Applikation des erfindungsgemäßen Hydrats und/oder der erfindungsgemäßen Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids auf die grünen Pflanzenteile im Nachaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstopp ein, und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum
- 30 Applikationszeitpunkt erreichten Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so dass auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Obgleich das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen wie z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais, Zuckerrohr, Flachs und andere Plantagenkulturen nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen.

Weiterhin weisen das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, sehr vorteilhafte Eigenschaften hinsichtlich des Verhaltens in der Umwelt, insbesondere bzgl. des Nachbaverhaltens auf, d.h. gegenüber dem erfindungsgemäßen Hydrat und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids ansonsten empfindlichen Kulturen, wie beispielsweise Zuckerrübe, Sonnenblume oder Cruciferen, wie beispielsweise Raps, Senf und Rübsen.

Darüberhinaus weisen das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können das erfindungsgemäße Hydrat und/oder die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids

5 auch zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmter Herbizide, Resistenzen gegenüber

10 Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z.B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder

15 solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt. Gleichmaßen können das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften auch zur Bekämpfung von

20 Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden, durch Mutantenselektion erhaltenen Pflanzen eingesetzt werden.

Bevorzugt ist die Anwendung des erfindungsgemäßen Hydrats und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-

25 yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere des Hydrats in wirtschaftlich bedeutenden transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Getreide wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais oder auch Kulturen von Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten.

30 Vorzugsweise können das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-

yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind, oder durch Mutantenselektion erhalten wurden. Ebenso bevorzugt können das
5 erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, die ein Kreuzungsprodukt aus gentechnisch resistent gemachten Pflanzen und durch Mutantenselektion erhaltenen Pflanzen darstellen, wie z.B. in WO 2007/024782
10 beschrieben.

Allgemein bekannte Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten.

15 Ebenso können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

- gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in
20 den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- transgene Kulturpflanzen, welche gegen bestimmte Herbizide vom Typ Glufosinate (vgl. z. B. EP-A-0242236, EP-A-242246) oder Glyphosate (WO 92/00377) oder der Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659)
25 resistent sind,
- transgene Kulturpflanzen, beispielsweise Baumwolle, mit der Fähigkeit Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- 30 - transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker

5 "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten

10 Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines

15 Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

20 Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von

25 DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierten Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind. Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die

30 codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-

3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Vorzugsweise können das erfindungsgemäße Hydrat und/oder die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamids in transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen oder Kreuzungen/Hybriden derselben eingesetzt werden, welche gegen Herbizide aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, Glufosinate-ammonium oder Glyphosate-isopropylammonium und analoge Wirkstoffe resistent sind.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Hydrats und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamids in transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen oder Kreuzungen derselben treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schadpflanzen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen oder Kreuzungen derselben spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Hydrats und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-

[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat als Herbizide zur Bekämpfung von Schädnpflanzen in transgenen oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturpflanzen oder Kreuzungen derselben.

- 5 Das erfindungsgemäße Hydrat und/oder die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids können in Form von Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, versprühbaren Lösungen, Stäubemitteln oder Granulaten in den üblichen Zubereitungen angewendet werden. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch herbizide und
- 10 pflanzenwachstumsregulierende Mittel, die das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I, des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids enthalten.

- Das erfindungsgemäße Hydrat und die wasserfreie Kristallmodifikation I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-
- 15 yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, können auf verschiedene Arten formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate
- 20 (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare
- 25 Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

- Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook,
- 30 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside,

Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 5 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hanser Verlag München, 10 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen des erfindungsgemäßen Hydrats und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, 15 Fungiziden, sowie mit Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, 20 polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die herbiziden Wirkstoffe 25 beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammermühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol 30 oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren

können beispielsweise verwendet werden: ionische Emulgatoren wie Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie z.B. Ca-dodecylbenzolsulfonat oder Bisalkylsulfosuccinat Natriumsalze oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, 5 Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder 10 Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Nass-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

15 Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

20 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in 25 der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispersierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

30 Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulaten siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's

Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed.,
5 Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101-103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0.5 bis 90 Gew.-% des erfindungsgemäßen Hydrats und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids,
10 insbesondere das Hydrat des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei
15 emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil
20 davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die
25 jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel
30 kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, 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.

5

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: 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

10 Granulate kommen in Frage: Z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische 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

15 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.

20 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide.

25 Die herbizide Wirkung des erfindungsgemäßen Hydrats und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, kann z.B. auch durch oberflächenaktive Substanzen verbessert werden, vorzugsweise durch Netzmittel aus der Reihe der Fettalkohol-Polyglykoether. Die Fettalkohol-Polyglykoether enthalten vorzugsweise
30 10 - 18 C-Atome im Fettalkoholrest und 2 - 20 Ethylenoxideinheiten im Polyglykoetherteil. Die Fettalkohol-Polyglykoether können nichtionisch vorliegen, oder ionisch, z.B. in Form von Fettalkohol-Polyglykoethersulfaten, vorliegen, die z.B.

als Alkalisalze (z.B. Natrium- und Kaliumsalze) oder Ammoniumsalze, oder auch als Erdalkalisalze wie Magnesiumsalze verwendet werden, wie C₁₂/C₁₄-Fettalkoholdiglykoethersulfat-Natrium (Genapol® LRO, Clariant GmbH); siehe z.B. EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4,400,196 sowie Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988).

Nichtionische Fettalkohol-Polyglykoether sind beispielsweise 2 - 20, vorzugsweise 3 - 15, Ethylenoxideinheiten enthaltende (C₁₀-C₁₈)-, vorzugsweise (C₁₀-C₁₄)-Fettalkohol-Polyglykoether (z.B. Isotridecylalkohol-Polyglykoether) z.B. aus der Genapol® X-Reihe wie Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 oder Genapol® X-150 (alle von Clariant GmbH).

Die vorliegende Erfindung umfasst somit die Kombination des erfindungsgemäßen Hydrats und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids mit den vorgängig genannten

Netzmitteln aus der Reihe der Fettalkohol-Polyglykoether, die vorzugsweise 10 - 18 C-Atome im Fettalkoholrest und 2 - 20 Ethylenoxideinheiten im Polyglykoetherteil enthalten und nichtionisch oder ionisch (z.B. als Fettalkoholpolyglykoethersulfate) vorliegen können. Bevorzugt sind C₁₂/C₁₄-Fettalkoholdiglykoethersulfat-Natrium (Genapol® LRO, Clariant GmbH) und Isotridecylalkohol-Polyglykoether, mit 3 - 15 Ethylenoxideinheiten, z.B. aus der Genapol® X-Reihe wie Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 und Genapol® X-150 (alle von Clariant GmbH). Weiterhin ist bekannt, daß Fettalkohol-Polyglykoether wie nichtionische oder ionische Fettalkoholpolyglykoether (z.B. Fettalkohol-Polyglykoethersulfate) auch als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet sind (siehe z.B. EP-A-0502014).

Die herbizide Wirkung des erfindungsgemäßen Hydrats und der erfindungsgemäßen Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzol-sulfonamids, kann auch durch die Verwendung von

5 Pflanzenölen verstärkt werden. Unter dem Begriff Pflanzenöle werden Öle aus ölliefernden Pflanzenarten wie Sojaöl, Rapsöl, Maiskeimöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Leinöl, Kokosöl, Palmöl, Distelöl oder Rhizinusöl, insbesondere Rapsöl verstanden, sowie deren Umesterungsprodukte, z.B. Alkylester wie Rapsölmethylester oder Rapsölethylester.

10

Die Pflanzenöle sind bevorzugt Ester von C_{10} - C_{22} -, vorzugsweise C_{12} - C_{20} -Fettsäuren. Die C_{10} - C_{22} -Fettsäureester sind beispielsweise Ester ungesättigter oder gesättigter C_{10} - C_{22} -Fettsäuren, insbesondere mit gerader Kohlenstoffatomzahl, z.B. Erucasäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und insbesondere C_{18} -Fettsäuren wie

15 Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

Beispiele für C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester sind Ester, die durch Umsetzung von Glycerin oder Glykol mit den C_{10} - C_{22} -Fettsäuren erhalten werden, wie sie z.B. in Ölen aus ölliefernden Pflanzenarten enthalten sind, oder C_1 - C_{20} -Alkyl- C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester, wie sie z.B. durch Umesterung der vorgenannten Glycerin- oder Glykol- C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester mit C_1 - C_{20} -Alkoholen (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol) erhalten werden können. Die Umesterung kann nach bekannten Methoden erfolgen, wie sie z.B. beschrieben sind im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band 2, Seite 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

25

Als C_1 - C_{20} -Alkyl- C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester bevorzugt sind Methylester, Ethylester, Propylester, Butylester, 2-ethyl-hexylester und Dodecylester. Als Glykol- und Glycerin- C_{10} - C_{22} -Fettsäure-Ester bevorzugt sind die einheitlichen oder gemischten Glykolester und Glycerinester von C_{10} - C_{22} -Fettsäuren, insbesondere solcher

30 Fettsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen, z.B. Erucasäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und insbesondere C_{18} -Fettsäuren wie Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

Die Pflanzenöle können in Kombinationen mit dem erfindungsgemäßen Hydrat und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids z.B. in Form kommerziell erhältlicher
5 ölhaltiger Formulierungszusatzstoffe, insbesondere solcher auf Basis von Rapsöl wie Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australien, nachfolgend Hasten genannt, Hauptbestandteil: Rapsölethylester), Actirob[®]B (Novance, Frankreich, nachfolgend ActirobB genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester), Rako-Binol[®] (Bayer AG, Deutschland, nachfolgend Rako-Binol genannt, Hauptbestandteil: Rapsöl), Renol[®]
10 (Stefes, Deutschland, nachfolgend Renol genannt, Pflanzenölbestandteil: Rapsölmethylester) oder Stefes Mero[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Mero genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester) enthalten sein.

Die vorliegende Erfindung umfasst in einer weiteren Ausführungsform
15 Kombinationen des erfindungsgemäßen Hydrats und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamids mit den vorgängig genannten Pflanzenölen wie Rapsöl, bevorzugt in Form kommerziell erhältlicher ölhaltiger Formulierungszusatzstoffe, insbesondere solcher auf Basis von Rapsöl wie Hasten[®] (Victorian Chemical
20 Company, Australien, nachfolgend Hasten genannt, Hauptbestandteil: Rapsölethylester), Actirob[®]B (Novance, Frankreich, nachfolgend ActirobB genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester), Rako-Binol[®] (Bayer AG, Deutschland, nachfolgend Rako-Binol genannt, Hauptbestandteil: Rapsöl), Renol[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Renol genannt, Pflanzenölbestandteil: Rapsölmethylester)
25 oder Stefes Mero[®] (Stefes, Deutschland, nachfolgend Mero genannt, Hauptbestandteil: Rapsölmethylester).

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

Das erfindungsgemäße Hydrat und/oder die Kristallform I, des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das Hydrat, können als solche oder in Form ihrer Zubereitungen (Formulierungen) mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie z. B. Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren kombiniert eingesetzt werden, z.B. als Fertigformulierung oder als Tankmischungen.

Als Kombinationspartner für das erfindungsgemäße Hydrat und/oder die erfindungsgemäße Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere für das Hydrat, in Mischungsformulierungen oder im Tank-Mix sind beispielsweise bekannte, vorzugsweise herbizide Wirkstoffe, die auf einer Inhibition von beispielsweise Acetolactat-Synthase, Acetyl-Coenzym-A-Carboxylase, PS I, PS II, HPPDO, Phytoene-Desaturase, Protoporphyrinogen-Oxidase, Glutamine-Synthetase, Cellulosebiosynthese, 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-Synthetase beruhen, einsetzbar. Solche Verbindungen und auch andere einsetzbare Verbindungen mit teilweise unbekanntem oder anderem Wirkungsmechanismus sind z.B. in Weed Research 26, 441-445 (1986), oder in dem Handbuch "The Pesticide Manual", 12. Auflage 2000, oder 13. Auflage 2003 oder 14. Auflage 2006/2007, oder in dem entsprechenden „e-Pesticide Manual“, Version 4 (2006), jeweils herausgegeben vom British Crop Protection Council, (im Folgenden auch kurz "PM"), und dort zitierter Literatur beschrieben. Listen von „Common names“ sind auch in „The Compendium of Pesticide Common Names“ im Internet verfügbar. Als literaturbekannte Herbizide, die mit dem erfindungsgemäßen Hydrat und/oder der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]-benzolsulfonamids kombiniert werden können, sind z.B. die nachfolgend aufgeführten Wirkstoffe zu nennen: (Anmerkung: Die Herbizide sind dabei entweder mit dem "common name" nach der International Organization for Standardization (ISO) oder mit dem chemischen Namen, ggf. zusammen mit einer üblichen Codenummer bezeichnet und umfassen stets sämtliche Anwendungsformen wie Säuren, Salze, Ester und Isomere wie Stereoisomere und optische Isomere,

- insbesondere die handelsübliche Form bzw. die handelsüblichen Formen, soweit sich nicht aus dem Zusammenhang etwas anderes ergibt. Bei Sulfonamiden wie Sulfonylharnstoffen sind mit Salzen auch die umfasst, die durch Austausch eines Wasserstoffatoms an der Sulfonamidgruppe durch ein Kation entstehen. Dabei sind
- 5 eine und zum Teil auch mehrere Anwendungsformen genannt):
 acetochlor; acibenzolar-S-methyl; acifluorfen(-sodium); aclonifen; AD-67; AKH 7088, d.h. [[[1-[5-[2-Chloro-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-nitrophenyl]-2-methoxyethylidene]-amino]-oxy]-essigsäure und -essigsäuremethylester; alachlor; alloxymid(-sodium); ametryn; amicarbazone, amidochlor, amidosulfuron;
- 10 aminopyralid; amitrol; ammonium pelargonate; AMS, d.h. ammonium sulfamat; ancimidol; anilofos; asulam; atrazine; aviglycine; azafenidin, azimsulfuron (DPX-A8947); aziprotryn; barban; BAS 516 H, d.h. 5-Fluor-2-phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on; beflubutamid (UBH-509), benazolin(-ethyl); bencarbazon; benfluralin; benfuresate; bensulfuron(-methyl); bensulide; bentazon; benzfendizone;
- 15 benzobicyclon, benzofenap; benzofluor; benzoylprop(-ethyl); benzthiazuron; bialaphos; bifenox; bispyribac(-sodium) (KIH-2023); borax; bromacil; bromobutide; bromofenoxim; bromoxynil; bromuron; buminafos; busoxinone; butachlor; butafenacil; butamifos; butenachlor (KH-218); buthidazole; butralin; butroxydim; butylate; cafenstrole (CH-900); caloxydim; carbetamide; carfentrazone(-ethyl);
- 20 catechin; CDAA, d.h. 2-Chlor-N,N-di-2-propenylacetamid; CDEC, d.h. Diethyldithiocarbaminsäure-2-chlorallylester; chlormesulon; chlormethoxyfen; chloramben; chlorazifop-butyl; chlorbromuron; chlorbufam; chlorfenac; chlorfenprop; chlorflurecol(-methyl); chlorflurenol(-methyl); chloridazon; chlorimuron(-ethyl); chlormequat(-chloride); chlornitrofen; chlorophthalim (MK-616); chlorotoluron;
- 25 chloroxuron; chlorpropham; chlorsulfuron; chlorthal-dimethyl; chlorthiamid; chlortoluron; cinidon(-methyl und -ethyl); cinmethylin; cinosulfuron; clefoxydim; clethodim; clodinafop und dessen Esterderivate (z.B. clodinafop-propargyl); clofencet; clomazone; clomeprop; cloprop; cloproxydim; clopyralid; clopyrasulfuron(-methyl); cloransulam(-methyl); cumyluron (JC 940); cyanamide; cyanazine; cycloate;
- 30 cyclosulfamuron (AC 104); cycloxydim; cycluron; cyhalofop und dessen Esterderivate (z.B. Butylester, DEH-112); cyperquat; cyprazine; cyprazole; daimuron; 2,4-D; 2,4-DB; dalapon; daminozide; dazomet; n-decanol; desmedipham; desmetryn;

- di-allate; dicamba; dichlobenil; dichlormid; dichlorprop(-P)-salze; diclofop und dessen Ester wie diclofop-methyl; diclofop-P(-methyl); diclosulam; diethatyl(-ethyl); difenoxuron; difenzoquat(-metilsulfate); diflufenican; diflufenzopyr(-sodium); dimefuron; dimepiperate; dimethachlor; dimethametryn; dimethazone; dimethenamid (SAN-582H); dimethenamide-P; dimethylarsinic acid; dimethipin; dimetrasulfuron; dimexyflam; dinitramine; dinoseb; dinoterb; diphenamid; dipropetryn; diquat-salze; dithiopyr; diuron; DNOC; eglinazine-ethyl; EL 77, d.h. 5-Cyano-1-(1,1-dimethylethyl)-N-methyl-1H-pyrazole-4-carboxamid; endothal; epoprodan; EPTC; esprocarb; ethalfluralin; ethametsulfuron-methyl; ethephon; ethidimuron; ethiozin; ethofumesate; ethoxyfen und dessen Ester (z.B. Ethylester, HN-252); ethoxysulfuron; etobenzanid (HW 52); F5231, d.h. N-[2-Chlor-4-fluor-5-[4-(3-fluorpropyl)-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-yl]-phenyl]-ethansulfonamid; fenchlorazole(-ethyl); fenclorim; fenoprop; fenoxan, fenoxaprop und fenoxaprop-P sowie deren Ester, z.B. fenoxaprop-P-ethyl und fenoxaprop-ethyl; fenoxymid; fentrazamide; fenuron; ferrous sulfate; flamprop(-methyl oder -isopropyl oder -isopropyl-L); flamprop-M(-methyl oder -isopropyl); flazasulfuron; floazulate (JV-485); florasulam; fluazifop und fluazifop-P und deren Ester, z.B. fluazifop-butyl und fluazifop-P-butyl; fluazolate; flucarbazone(-sodium); flucetosulfuron; fluchloralin; flufenacet; flufenpyr(-ethyl); flumetralin; flumetsulam; flumeturon; flumiclorac(-pentyl); flumioxazin (S-482); flumipropyn; fluometuron; fluorchloridone; fluorodifen; fluoroglycofen(-ethyl); flupoxam (KNW-739); flupropacil (UBIC-4243); flupropanoate; flupyrsulfuron(-methyl)(-sodium); flurenol(-butyl); fluridone; flurochloridone; fluroxypyr(-meptyl); flurprimidol; flurtamone; fluthiacet(-methyl) (KIH-9201); fluthiamide; fluxofenim; fomesafen; foramsulfuron; forchlorfenuron; fosamine; furyloxyfen; gibberillic acid; glufosinate(-ammonium); glyphosate(-isopropylammonium); halosafen; halosulfuron(-methyl); haloxyfop und dessen Ester; haloxyfop-P (= R-haloxyfop) und dessen Ester; HC-252; hexazinone; HNPC-C9908, d.h. 2-[[[[[4-Methoxy-6-(methylthio)-2-pyrimidinyl]amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-benzoesäuremethylester; imazamethabenz(-methyl); imazamox; imazapic; imazapyr; imazaquin und Salze wie das Ammoniumsalz; imazethapyr; imazosulfuron; inabenfide; indanofan; iodosulfuron-methyl(-sodium); ioxynil; isocarbamid; isopropalin; isoproturon; isouron; isoxaben; isoxachlortole; isoxaflutole; isoxapyrifop;

karbutilate; lactofen; lenacil; linuron; Maleinsäurehydrazid (MH); MBTA; MCPA;
 MCPB; mecoprop(-P); mefenacet; mefluidide; mepiquat(-chloride); mesosulfuron(-
 methyl); mesotrione; metam; metamifop; metamitron; metazachlor;
 methabenzthiazuron; metham; methazole; methoxyphenone; methylarsonic acid;
 5 methyl-cyclopropene; methyldymron; methylisothiocyanate; methabenzthiazuron;
 metobenzuron; metobromuron; (alpha-)metolachlor; metosulam (XRD 511);
 metoxuron; metribuzin; metsulfuron-methyl; molinate; monalide; monocarbamide
 dihydrogensulfate; monolinuron; monuron; monosulfuron; MT 128, d.h. 6-Chlor-N-(3-
 chlor-2-propenyl)-5-methyl-N-phenyl-3-pyridazinamin; MT 5950, d.h. N-[3-Chlor-4-(1-
 10 methylethyl)-phenyl]-2-methylpentanamid; naproanilide; napropamide; naptalam; NC
 310, d.h. 4-(2,4-dichlorbenzoyl)-1-methyl-5-benzyloxypyrazol; neburon; nicosulfuron;
 nipyraclufen; nitralin; nitrofen; nitrophenolate mixture; nitrofluorfen; nonanoic acid;
 norflurazon; orbencarb; orthosulfamuron; oxabetrinil; oryzalin; oxadiargyl
 (RP-020630); oxadiazon; oxasulfuron; oxaziclomefone; oxyfluorfen; paclobutrazol;
 15 paraquat(-dichloride); pebulate; pelargonic acid; pendimethalin; penoxulam;
 pentachlorophenol; pentanochlor; pentoxazone; perfluidone; pethoxamid;
 phenisopham; phenmedipham; picloram; picolinafen; pinoxaden; piperophos;
 piributicarb; pirifenop-butyl; pretilachlor; primisulfuron(-methyl); probenazole;
 procarbazon(-sodium); procyazine; prodiamine; profluralin; profoxydim;
 20 prohexadione(-calcium); prohydrojasmon; proglinazine(-ethyl); prometon; prometryn;
 propachlor; propanil; propaquizafop und dessen Ester; propazine; propham;
 propisochlor; propoxycarbazon(-sodium) (MKH-6561); propyzamide; prosulfalin;
 prosulfocarb; prosulfuron (CGA-152005); prynachlor; pyraclonil; pyraflufen(-ethyl)
 (ET-751); pyrasulfotole; pyrazolynate; pyrazon; pyrazosulfuron(-ethyl); pyrazoxyfen;
 25 pyribambenz-isopropyl (ZJ 0702); pyrimbambenz-propyl (ZJ 0273); pyribenzoxim;
 pyributicarb; pyridafol; pyridate; pyriftalid; pyriminobac(-methyl) (KIH-6127);
 pyrimisulfan (KIH-5996); pyrithiobac(-sodium) (KIH-2031); pyroxasulfone (KIH-485);
 pyroxofop und dessen Ester (z.B. Propargylester); pyroxsulam; quinclorac;
 quinmerac; quinochloramine; quinochlor und dessen Esterderivate, quizalofop und
 30 quizalofop-P und deren Esterderivate z.B. quizalofop-ethyl; quizalofop-P-tefuryl und
 -ethyl; renriduron; rimsulfuron (DPX-E 9636); S 275, d.h. 2-[4-Chlor-2-fluor-5-(2-
 propynyloxy)-phenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-indazol; secbumeton; sethoxydim;

siduron; simazine; simetryn; sintofen; SN 106279, d.h. 2-[[7-[2-Chlor-4-(trifluoromethyl)-phenoxy]-2-naphthalenyl]-oxy]-propansäure und -methylester; sulcotrione; sulfentrazone (FMC-97285, F-6285); sulfazuron; sulfometuron(-methyl); sulfosate (ICI-A0224); sulfosulfuron; TCA(-sodium); tebutam (GCP-5544); tebuthiuron;

5 tecnacene; tefuryltrione; tembotrione; tepraloxydim; terbacil; terbucarb; terbuchlor; terbumeton; terbuthylazine; terbutryn; TFH 450, d.h. N,N-Diethyl-3-[(2-ethyl-6-methylphenyl)-sulfonyl]-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid; thenylchlor (NSK-850); thiafluamide, thiazafluron; thiazopyr (Mon-13200); thidiazimin (SN-24085); thidiazuron; thiencarbazon(-methyl); thifensulfuron(-methyl); thiobencarb; Ti 35;

10 tiocarbazil; topramezone; tralkoxydim; tri-allate; triasulfuron; triaziflam; triazofenamide; tribenuron(-methyl); triclopyr; tridiphane; trietazine; trifloxysulfuron(-sodium); trifluralin; triflusulfuron und Ester (z.B. Methylester, DPX-66037); trimeturon; trinexapac; tritosulfuron; tsitodef; uniconazole; vernolate; WL 110547, d.h. 5-Phenoxy-1-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-1H-tetrazol; D-489; ET-751;

15 KIH-218; KIH-485; KIH-509; KPP-300; LS 82-556; NC-324; NC-330; DPX-N8189; SC-0774; DOWCO-535; DK-8910; V-53482; PP-600; MBH-001; TH-547; SYN-523; IDH-100; SYP-249; HOK-201; IR-6396; MTB-951; NC-620.

Von besonderem Interesse ist die selektive Bekämpfung von Schadpflanzen in

20 Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen. Obgleich das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das erfindungsgemäße Hydrat bereits in vielen Kulturen sehr gute bis ausreichende Selektivität aufweisen, können prinzipiell in einigen Kulturen und vor allem auch im Falle von Mischungen mit

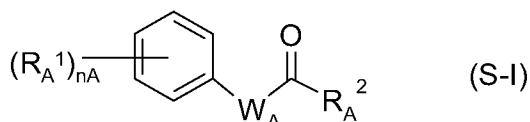
25 anderen Herbiziden, die weniger selektiv sind, Phytotoxizitäten an den Kulturpflanzen auftreten. Diesbezüglich sind Kombinationen des erfindungsgemäßen Hydrats und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das erfindungsgemäße Hydrat, von besonderem Interesse, welche das erfindungsgemäße

30 Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, insbesondere das erfindungsgemäße Hydrat, bzw. deren Kombinationen mit anderen Herbiziden oder

- Pestiziden und Safenern enthalten. Die Safener, welche in einem antidotisch wirksamen Gehalt eingesetzt werden, reduzieren die phytotoxischen Nebenwirkungen der eingesetzten Herbizide/Pestizide, z.B. in wirtschaftlich bedeutenden Kulturen wie Getreide (Weizen, Gerste, Roggen, Mais, Reis, Hirse),
- 5 Zuckerrübe, Zuckerrohr, Raps, Baumwolle und Soja, vorzugsweise Getreide.

Die Safener sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

A) Verbindungen der Formel (S-I),

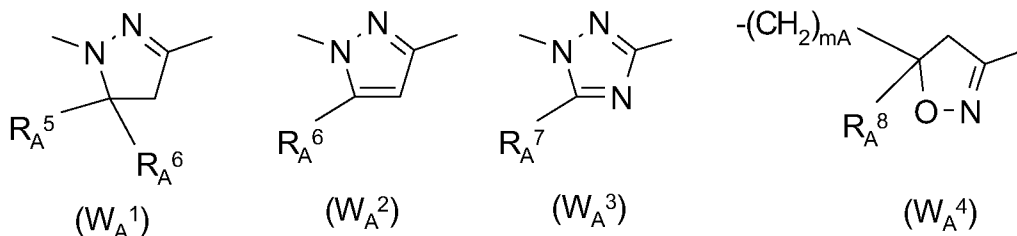


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

n_A ist eine natürliche Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3;

R_A^1 ist Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Nitro oder (C₁-C₄)-Haloalkyl;

15 W_A ist ein unsubstituierter oder substituierter divalenter heterocyclischer Rest aus der Gruppe der teilungesättigten oder aromatischen Fünfring-Heterocyclen mit 1 bis 3 Heteroringatomen des Typs N oder O, wobei mindestens ein N-Atom und höchstens ein O-Atom im Ring enthalten ist, vorzugsweise ein Rest aus der Gruppe (W_A^1) bis (W_A^4),



20 m_A ist 0 oder 1;

R_A^2 ist OR_A^3 , SR_A^3 oder $NR_A^3R_A^4$ oder ein gesättigter oder ungesättigter 3- bis 7-gliedriger Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom und bis zu drei Heteroatomen, vorzugsweise aus der Gruppe O und S, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (S-I) verbunden ist und

25 unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise ein

Rest der Formel OR_A^3 , NHR_A^4 oder $N(CH_3)_2$, insbesondere der Formel OR_A^3 ;

R_A^3 ist Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen;

5 R_A^4 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

R_A^5 ist H, (C₁-C₈)-Alkyl, C₁-C₈(Haloalkyl), (C₁-C₄)-Alkoxy(C₁-C₈)-Alkyl, Cyano oder COOR_A⁹, worin R_A⁹ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₆)-Hydroxyalkyl, (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄)-alkyl-silyl ist;

10 R_A^6 , R_A^7 , R_A^8 sind gleich oder verschieden Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₁-C₈)-Haloalkyl, (C₃-C₁₂)-Cycloalkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

vorzugsweise:

15 a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie

1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (S1-1) ("Mefenpyr-diethyl", siehe Pestic. Man.), und verwandte Verbindungen, wie sie in der WO 91/07874 beschrieben sind;

20 b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-3), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethyl-ester (S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (S1-5) und
25 verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-333 131 und EP-A-269 806 beschrieben sind;

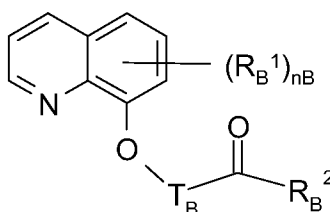
c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise Verbindungen wie Fenchlorazol(-ethylester), d.h. 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carbonsäureethylester (S1-6), und verwandte Verbindungen wie sie in

30 EP-A-174 562 und EP-A-346 620 beschrieben sind;

d) Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, oder der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure vorzugsweise Ver-

bindungen wie 5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-8) und verwandte Verbindungen, wie sie in WO 91/08202 beschrieben sind, bzw. der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-carbonsäureethylester (S1-9) ("Isoxadifen-ethyl") oder -n-propylester (S1-10) oder der 5-(4-Fluorphenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S1-11), wie sie in der Patentanmeldung WO-A-95/07897 beschrieben sind.

B) Chinolinderivate der Formel (S-II),



(S-II)

10 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

R_B^1 Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Nitro oder (C_1-C_4) -Haloalkyl;

n_B ist eine natürliche Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3;

R_B^2 OR_B^3 , SR_B^3 oder $NR_B^3R_B^4$ oder ein gesättigter

oder ungesättigter 3- bis 7-gliedriger Heterocyclus mit mindestens einem N-Atom

15 und bis zu 3 Heteroatomen, vorzugsweise aus der Gruppe O und S, der über das N-Atom mit der Carbonylgruppe in (S-II) verbunden ist und unsubstituiert oder durch Reste aus der Gruppe (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituiert ist, vorzugsweise ein Rest der Formel OR_B^3 , NHR_B^4 oder $N(CH_3)_2$, insbesondere der Formel OR_B^3 ;

20 R_B^3 ist Wasserstoff oder ein unsubstituierter oder substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen;

R_B^4 ist Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl;

T_B ist eine $(C_1$ oder $C_2)$ -Alkandiyolkette, die unsubstituiert oder mit einem oder

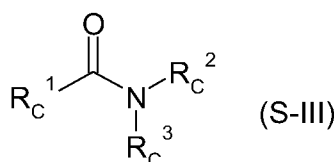
25 zwei (C_1-C_4) -Alkylresten oder mit $[(C_1-C_3)$ -Alkoxy]-carbonyl substituiert ist;

vorzugsweise:

- a) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure (S2), vorzugsweise (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1-methylhexyl)-ester (Common name "Cloquintocet-mexyl" (S2-1) (siehe Pestic. Man.), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester (S2-2),
- 5 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-1-allyloxy-prop-2-ylester (S2-4), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureethylester (S2-5), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäuremethylester (S2-6), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäureallylester (S2-7),
- 10 (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-(2-propyliden-iminoxy)-1-ethylester (S2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxinessigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-86 750, EP-A-94 349 und EP-A-191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind, sowie deren Hydrate und Salze wie sie in der WO-A-2002/034048 beschrieben sind.
- 15 b) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxymalonsäure-methyl-ethylester und verwandte Verbindungen, wie sie in EP-A-0 582 198 beschrieben sind.

20

c) Verbindungen der Formel (S-III)



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

- R_C^1 ist (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Haloalkenyl,
- 25 (C₃-C₇)-Cycloalkyl, vorzugsweise Dichlormethyl;
- R_C^2 , R_C^3 ist gleich oder verschieden Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₂-C₄)-Haloalkenyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbamoyl-, (C₁-C₄)-alkyl, (C₂-C₄)-Alkenylcarbamoyl-, (C₁-C₄)-alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Dioxolanyl-(C₁-C₄)-alkyl, Thiazolyl, Furyl, Furylalkyl, Thienyl, Piperidyl, substituiertes
- 30 oder unsubstituiertes Phenyl, oder R_C^2 und R_C^3 bilden zusammen einen

substituierten oder unsubstituierten heterocyclischen Ring,
 vorzugsweise einen Oxazolidin-, Thiazolidin-, Piperidin-, Morpholin-,
 Hexahydropyrimidin- oder Benzoxazinring;

5 vorzugsweise:

Wirkstoffe vom Typ der Dichloracetamide, die häufig als Voraufaufsafener
 (bodenwirksame Safener) angewendet werden, wie z. B.

"Dichlormid" (siehe Pestic.Man.) (= N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid),

"R-29148" (= 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1,3-oxazolidin von der Firma Stauffer),

10 "R-28725" (= 3-Dichloracetyl-2,2,-dimethyl-1,3-oxazolidin von der Firma Stauffer),

"Benoxacor" (siehe Pestic. Man.) (= 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-
 benzoxazin),

"PPG-1292" (= N-Allyl-N-[(1,3-dioxolan-2-yl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma
 PPG Industries),

15 "DKA-24" (= N-Allyl-N-[(allylaminocarbonyl)-methyl]-dichloracetamid von der Firma
 Sagro-Chem),

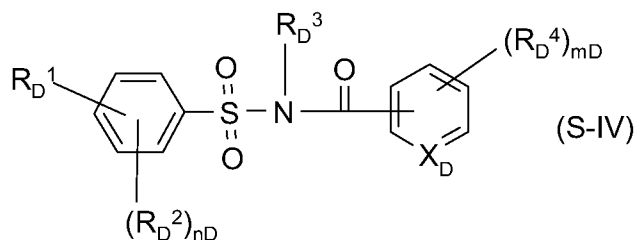
"AD-67" oder "MON 4660" (= 3-Dichloracetyl-1-oxa-3-aza-spiro[4,5]decan von der
 Firma Nitrokemia bzw. Monsanto),

"TI-35" (= 1-Dichloracetyl-azepan von der Firma TRI-Chemical RT)

20 "Diclonon" (Dicyclonon) oder "BAS145138" oder "LAB145138" (= 3-Dichloracetyl-
 2,5,5-trimethyl-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonan von der Firma BASF) und

"Furilazol" oder "MON 13900" (siehe Pestic. Man.) (= (RS)-3-Dichloracetyl-5-(2-
 furyl)-2,2-dimethyloxazolidin)

25 D) N-Acylsulfonamide der Formel (S-IV) und ihre Salze,



worin

X_D ist CH oder N;

R_D^1 ist $CO-NR_D^5R_D^6$ oder $NHCO-R_D^7$;

R_D^2 ist Halogen, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl;

5 R_D^3 ist Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl oder (C₂-C₄)-Alkinyl;

R_D^4 ist Halogen, Nitro, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Haloalkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl oder (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl;

R_D^5 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-

10 Alkinyl, (C₅-C₆)-Cycloalkenyl, Phenyl oder 3- bis 6-gliedriges Heterocyclenyl enthaltend v_D Heteroatome aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, wobei die sieben letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Haloalkoxy, (C₁-C₂)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₂)-Alkylsulfonyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxycarbonyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl und Phenyl und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert sind;

R_D^6 ist Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl oder (C₂-C₆)-Alkinyl, wobei die drei letztgenannten Reste durch v_D Reste aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy und (C₁-C₄)-Alkylthio substituiert sind, oder

20

R_D^5 und R_D^6 bilden gemeinsam mit dem dem sie tragenden Stickstoffatom einen Pyrrolidinyl- oder Piperidinyl-Rest;

R_D^7 ist Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, wobei die 2 letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy und (C₁-C₄)-Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert sind;

25

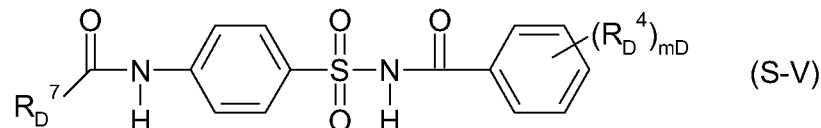
n_D ist 0, 1 oder 2;

30

m_D ist 1 oder 2;

v_D ist 0, 1, 2 oder 3;

davon bevorzugt sind Verbindungen von Typ der N-Acylsulfonamide, z.B. der nachfolgenden Formel (S-V), die z. B. bekannt sind aus WO 97/45016



worin

- 5 R_D^7 (C₁-C₆)Alkyl, (C₃-C₆)Cycloalkyl, wobei die 2 letztgenannten Reste durch v_D Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen-(C₁-C₆)alkoxy und (C₁-C₄)Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)Alkyl und (C₁-C₄)Haloalkyl substituiert sind;

R_D^4 Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, CF₃;

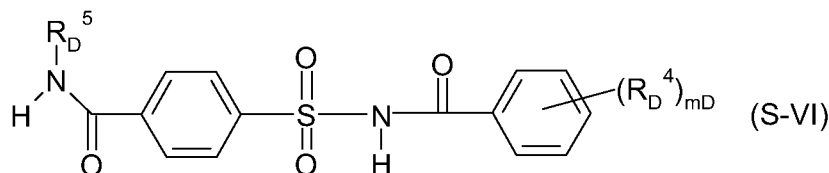
- 10 m_D 1 oder 2 bedeutet;

v_D ist 0, 1, 2 oder 3;

sowie

Acylsulfamoylbenzoesäureamide, z.B. der nachfolgenden Formel (S-VI), die z.B.

- 15 bekannt sind aus WO 99/16744,



z.B. solche worin

R_D^5 = Cyclo-Propyl und (R_D^4) = 2-OMe ist ("Cyprosulfamide", S3-1),

R_D^5 = Cyclo-Propyl und (R_D^4) = 5-Cl-2-OMe ist (S3-2),

- 20 R_D^5 = Ethyl und (R_D^4) = 2-OMe ist (S3-3),

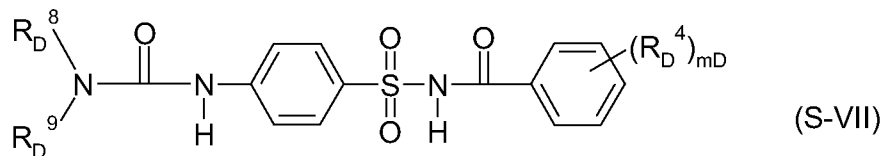
R_D^5 = iso-Propyl und (R_D^4) = 5-Cl-2-OMe ist (S3-4) und

R_D^5 = iso-Propyl und (R_D^4) = 2-OMe ist (S3-5);

sowie

- 25 Verbindungen vom Typ der N-Acylsulfamoylphenylharnstoffe der Formel (S-VII), die z.B. bekannt sind aus der EP-A-365484,

42



worin

R_D^8 und R_D^9 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_8) -Alkyl, (C_3-C_8) -Cycloalkyl, (C_3-C_6) -Alkenyl, (C_3-C_6) -Alkynyl,

- 5 R_D^4 Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, CF_3
 m_D 1 oder 2 bedeutet;

davon insbesondere

- 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,
 10 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-3,3-dimethylharnstoff,
 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)phenyl]-3-methylharnstoff,
 1-[4-(N-Naphthoylsulfamoyl)phenyl]-3,3-dimethylharnstoff,

- G) Wirkstoffe aus der Klasse der Hydroxyaromaten und der aromatisch-
 15 aliphatischen Carbonsäurederivate, z.B.

3,4,5-Triacetoxybenzoesäureethylester, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzoesäure, 3,5-Dihydroxybenzoesäure, 4-Hydroxysalicylsäure, 4-Fluorsalicylsäure, 1,2-Dihydro-2-oxo-6-trifluoromethylpyridin-3-carboxamid, 2-Hydroxyzimtsäure, 2,4-Dichlorzimtsäure, wie sie in der WO 2004084631, WO 2005015994, WO 2006007981, WO
 20 2005016001 beschrieben sind;

- H) Wirkstoffe aus der Klasse der 1,2-Dihydrochinoxalin-2-one, z.B.

1-Methyl-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-on, 1-Methyl-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-thion, 1-(2-Aminoethyl)-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-on-hydrochlorid, 1-(2-Methylsulfonylaminoethyl)-3-(2-thienyl)-1,2-dihydrochinoxalin-2-on, wie
 25 sie in der WO 2005112630 beschrieben sind,

- I) Wirkstoffe, die neben einer herbiziden Wirkung gegen Schadpflanzen auch Safenerwirkung an Kulturpflanzen wie Reis aufweisen, wie z.B.

30 "Dimepiperate" oder "MY-93" (siehe Pestic. Man.) (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-

1-methyl-1-phenylethylester), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Molinate bekannt ist,

"Daimuron" oder "SK 23" (siehe Pestic. Man.) (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolylharnstoff), das als Safener für Reis gegen Schäden des Herbizids Imazosulfuron bekannt ist,

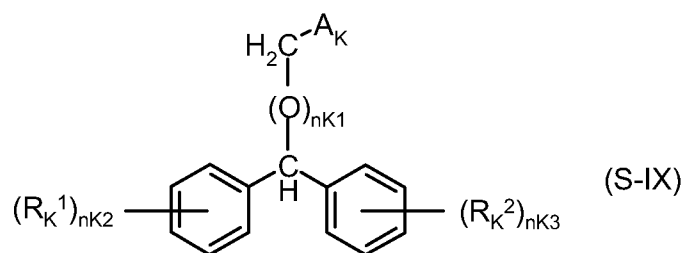
"Cumyluron" = "JC-940" (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenylethyl)harnstoff, siehe JP-A-60087254), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

"Methoxyphenon" oder "NK 049" (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon), das als Safener für Reis gegen Schäden einiger Herbizide bekannt ist,

"CSB" (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)benzol) (CAS-Reg. Nr. 54091-06-4 von Kumiai), das als Safener gegen Schäden einiger Herbizide in Reis bekannt ist,

K) Verbindungen der Formel (S-IX),

wie sie in der WO-A-1998/38856 beschrieben sind



worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

$\text{R}_K^1, \text{R}_K^2$ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-Alkylamino, Nitro;

A_K COOR_K^3 oder COOR_K^4

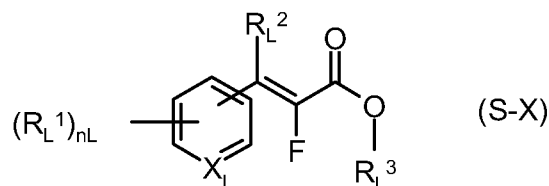
$\text{R}_K^3, \text{R}_K^4$ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, Cyanoalkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, Phenyl, Nitrophenyl, Benzyl, Halobenzyl, Pyridinylalkyl und Alkylammonium,

n_K^1 0 oder 1

n_K^2, n_K^3 unabhängig voneinander 0, 1 oder 2

vorzugsweise: Methyl-(diphenylmethoxy)acetat (CAS-Regno: 41858-19-9),

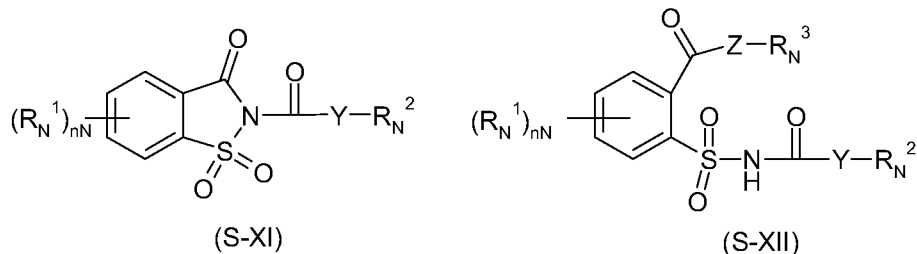
- L) Verbindungen der Formel (S-X),
wie sie in der WO A-98/27049 beschrieben sind



- 5 worin die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:
 X_L CH oder N,
 n_L für den Fall, dass $X=N$ ist, eine ganze Zahl von 0 bis 4 und
für den Fall, dass $X=CH$ ist, eine ganze Zahl von 0 bis 5,
 R_L^1 Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Haloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Haloalkoxy,
10 Nitro, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, ggf.
substituiertes Phenyl, ggf. substituiertes Phenoxy,
 R_L^2 Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl,
 R_L^3 Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₄)-Alkenyl, (C₂-C₄)-Alkynyl, oder Aryl, wobei
15 mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe,
bestehend aus Halogen und Alkoxy substituiert ist; oder deren Salze.

- M) Wirkstoffe aus der Klasse der 3-(5-Tetrazolylcarbonyl)-2-chinolone, z.B.
1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-ethyl-3-(5-tetrazolylcarbonyl)-2-chinolon (CAS-Regno:
20 219479-18-2), 1,2-Dihydro-4-hydroxy-1-methyl-3-(5-tetrazolyl-carbonyl)-2-chinolon
(CAS-Regno: 95855-00-8), wie sie in der WO-A-1999000020 beschrieben sind;

- N) Verbindungen der Formeln (S-XI) oder (S-XII)
wie sie in der WO-A-2007023719 und WO-A-2007023764 beschrieben sind



worin

R_N^1 Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, Methoxy, Nitro, Cyano, CF₃, OCF₃

Y, Z unabhängig voneinander O oder S,

n_N eine ganze Zahl von 0 bis 4,

5 R_N^2 (C₁-C₁₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Aryl; Benzyl, Halogenbenzyl,

R_N^3 Wasserstoff, (C₁-C₆)Alkyl bedeuten;

O) eine oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe:

10 1,8-Naphthalsäureanhydrid,

O,O-Diethyl S-2-ethylthioethyl phosphordithioat (Disulfoton),

4-Chlorphenyl-methylcarbammat (Mephenate),

O,O-Diethyl-O-phenylphosphorotioat (Dietholate),

4-Carboxy-3,4-dihydro-2H-1-benzopyran-4-essigsäure (CL-304415, CAS-Regno:

15 31541-57-8),

2-propenyl 1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838, CAS-Regno: 133993-74-5),

Methyl-[(3-oxo-1H-2-benzothiopyran-4(3H)-yliden)methoxy]acetate (aus WO-A-98/13361; CAS-Regno: 205121-04-6),

20 Cyanomethoxyimino(phenyl)acetonitril (Cyometrinil),

1,3-Dioxolan-2-ylmethoxyimino(phenyl)acetonitril (Oxabetrinil),

4'-Chlor-2,2,2-trifluoracetophenon-O-1,3-dioxolan-2-ylmethyloxim (Fluxofenim),

4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin (Fencloirim),

Benzyl-2-chlor-4-trifluormethyl-1,3-thiazol-5-carboxylat (Flurazole),

25 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191),

einschließlich der Stereoisomeren und der in der Landwirtschaft gebräuchlichen Salze.

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

Einige der Safener sind bereits als Herbizide bekannt und entfalten somit neben der Herbizidwirkung bei Schadpflanzen zugleich auch Schutzwirkung bei den Kulturpflanzen.

- 5 Die Gewichtsverhältnisse von Herbizid(mischung) zu Safener hängt im Allgemeinen von der Aufwandmenge an Herbizid und der Wirksamkeit des jeweiligen Safeners ab und kann innerhalb weiter Grenzen variieren, beispielsweise im Bereich von 200 : 1 bis 1 : 200, vorzugsweise 100 : 1 bis 1 : 100, insbesondere 20 : 1 bis 1 : 20. Die Safener können analog dem erfindungsgemäßen Hydrat und/oder der Kristallform I
- 10 des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids oder deren Mischungen mit weiteren Herbiziden/Pestiziden formuliert werden und als Fertigformulierung oder Tankmischung mit den Herbiziden bereitgestellt und angewendet werden.
- 15 Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge des erfindungsgemäßen Hydrats und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10000 g/ha oder
- 20 mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,5 und 5000 g/ha, bevorzugt zwischen 0.5 und 1000 g/ha und ganz besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 500 g/ha.

- Das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-
- 25 N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

- Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea,
- 30 Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis,

Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

- 5 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Cucumis, Cucurbita, Daucus, Glycine, Gossypium, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus,

- 10 Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

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

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Hydrats und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-

- 20 yl)carbamoyl]benzolsulfonamids ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids,

- 25 insbesondere das erfindungsgemäße Hydrat, eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration auch zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können das erfindungsgemäße Hydrat und/oder die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids
30 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 sowie zur selektiven

Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids,

- 5 insbesondere das erfindungsgemäße Hydrat, zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren, bzw. in
10 der sequentiellen Anwendung.

Das erfindungsgemäße Hydrat und die Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids,

- insbesondere das erfindungsgemäße Hydrat, zeigen einen günstigen Einfluss auf
15 Nachfolgekulturen (Nachbauverhalten), d.h. es wurde keine oder eine extrem niedrige Phytotoxizität (wie beispielsweise in Form (a) hellgrüner bis gelber Blattaderungen, (b) des Vergilbens ganzer Pflanzen, (c) retardierten Pflanzenwachstums, (d) anormaler Entwicklungen jüngerer Pflanzenteile oder der ganzen Pflanze) auf verschiedene Folgekulturen, die gegenüber dem
20 erfindungsgemäßen Hydrat und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids empfindlich sind, wie beispielsweise Zuckerrübe, Sonnenblume oder Cruciferen, wie Raps, Senf und Rübsen, beobachtet.

- 25 Die Herstellung und die Verwendung des erfindungsgemäßen Hydrats und der Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Ausführungsbeispiele

A Herstellung des erfindungsgemäßen Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids :

5

Beispiel 1

1000 g des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids wurden in 3000 ml einer Acetonitril/Wasser
10 Mischung (95 : 5 Vol.%) suspendiert und 3,5 h bei Raumtemperatur gerührt.
Anschließend wurde die Suspension über eine Filternutsche abgesaugt und der Filterkuchen im Vakuum bei 45 - 70°C getrocknet.

Beispiel 2

15

2 g des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids wurden in der Siedehitze (56°C) vollständig in Aceton gelöst und dann langsam, d.h. mit einer Kühlrate kleiner 20°C/h bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Kristallisat wird abfiltriert und bei Temperaturen
20 < 60°C getrocknet.

B Herstellung der erfindungsgemäßen Kristallform I des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids:

25 0.5 g des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids wurden in 5 ml Ethanol suspendiert und 5 h bei 60 - 80°C gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und getrocknet.

Stabilitätsversuche

30

Die beschriebenen Öldispersionen wurden analog zur DE 19951427 hergestellt.
Eine Öldispersion des erfindungsgemäßen Hydrats des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-

[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids zeigt im Vergleich zu einer Öldispersion des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids auch nach mehreren Wochen Lagerung bei verschiedenen Temperaturen keine Anzeichen von

- 5 Niederschlägen, Ausfällungen oder Kristallisation des Wirkstoffes. Auch eine Änderung der Viskosität der Öldispersionen konnte nicht festgestellt werden.

Bei der Verwendung des amorphen Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids kommt es dagegen schon bei Herstellung von Öldispersion oder bei deren Lagerung bei Raumtemperatur

- 10 innerhalb von Stunden oder wenigen Tagen zu starken Viskositätsanstiegen, bis hin zur kompletten Verfestigung oder zu Ausfällungen oder Kristallisation des Wirkstoffes.

Patentansprüche

1. Natriumsalz des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz als
- 5 Kristallform I oder Hydrat (Kristallform II) vorliegt, deren jeweiliges Röntgen-Pulverdiffraktogramm bei 25°C mindestens drei der folgenden 2θ (2 Theta)-Werte aufweist :

Kristallform I

2θ	D [$\text{\AA} \pm 0.2$]
6.0	14.7
8.9	9.9
9.9	9.0
11.1	8.0
12.8	6.9
16.7	5.3
24.0	3.7
24.3	3.7
26.6	3.4
26.9	3.3

10

Hydrat (Kristallform II)

2θ	D [$\text{\AA} \pm 0.2$]
6.8	13.0
7.2	12.3
9.8	9.0
11.8	7.5
13.6	6.5
14.4	6.2
16.6	5.3
22.1	4.0
25.1	3.5
26.4	3.4

2. Natriumsalz gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Röntgenpulverdiffraktogramm bei 25°C beim Hydrat und bei der Kristallform I mindestens vier der in Anspruch 1 genannten 2θ -Werte aufweist.
- 5 3. Zusammensetzung enthaltend das Natriumsalz nach Anspruch 1 oder 2 und geeignete Hilfsstoffe.
4. Verwendung des Natriumsalzes gemäß Anspruch 1 oder 2 oder der Zusammensetzung gemäß Anspruch 3 zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln
10 zur Bekämpfung von mono- und dikotylen Schadpflanzen.
5. Verwendung des Natriumsalzes gemäß Anspruch 1 oder 2 oder der Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln mit wachstumsregulatorischen Eigenschaften bei Kulturpflanzen.
15
6. Verwendung des Natriumsalzes nach Anspruch 4 oder 5, zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderter Pflanzen.
- 20 7. Verwendung des Natriumsalzes nach einem oder mehreren der Ansprüche 4, 5 und 6, zur Anwendung von Pflanzenschutzmitteln zur Bekämpfung von Schadpflanzen in wirtschaftlich bedeutenden transgenen und/oder durch Mutantenselektion erhaltenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids wie in Anspruch 1 oder 2 definiert, das die folgenden Schritte umfasst:
- (a) Lösen und/oder suspendieren des Natriumsalzes des 2-Iodo-N-[(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)carbamoyl]benzolsulfonamids in einem Lösungsmittel oder
30 Lösungsmittelgemisch;
- (b) Erwärmen der Lösung und/oder Suspension auf Temperaturen von mindestens 30°C;

(c) langsames Abkühlen der Lösung und/oder der Suspension.

9. Verfahren nach Anspruch 8, in dem das langsame Abkühlen stufenweise vorgenommen wird.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, in dem das verwendete Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acetonitril, Mischungen Acetonitril/Wasser, wassermischbare Lösungsmittel, bevorzugt niedere Alkohole wie Methanol, Ethanol, 2-Propanol oder Ketone, bevorzugt Aceton, 2-Butanon und Methylisobutylketon.

10

11. Natriumsalz gemäß Anspruch 1, worin die Kristallform I und das Hydrat ein Infrarot-Spektrum gemäß der nachgenannten Tabelle aufweist und wobei die jeweiligen Bandenmaxima angegeben sind in cm^{-1} :

15

Kristallform I		Hydrat	
3364	966	1648	706
1637	892	1560	698
1624	880	1519	640
1562	868	1474	628
1508	818	1446	586
1471	811	1392	572
1445	785	1365	554
1395	767	1346	
1369	754	1242	
1348	737	1208	
1279	705	1140	
1254	695	1113	
1243	640	1080	
1209	627	1036	
1166	584	1012	
1136	579	992	
1113	568	957	
1096	553	877	

54

Kristallform I	Hydrat
1080	811
1037	787
1011	761
992	735

12. Natriumsalz gemäß Anspruch 1, worin die Kristallform I und das Hydrat ein Raman-Spektrum gemäß der nachgenannten Tabelle aufweist und wobei die jeweiligen Bandenmaxima angegeben sind in cm^{-1} :

5

Kristallform I		Hydrat	
3127	891	3125	788
3060	879	3060	740
2930	870	3006	641
1650	776	2962	587
1633	737	2925	556
1571	696	1664	539
1562	589	1572	388
1517	579	1562	373
1446	567	1522	352
1397	554	1445	342
1368	540	1396	244
1342	513	1370	205
1273	437	1345	131
1245	371	1276	112
1186	341	1183	
1163	254	1162	
1136	245	1145	
1113	203	1113	
1096	176	1087	
1081	137	1036	
1040	120	1016	
1017		992	
991		879	

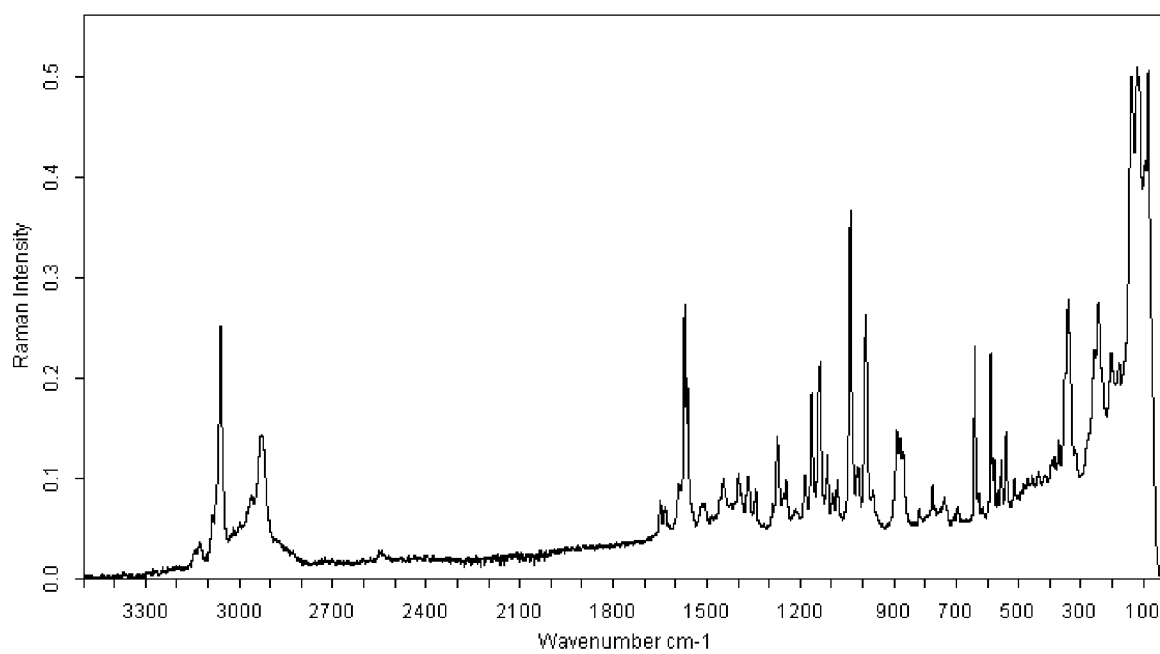
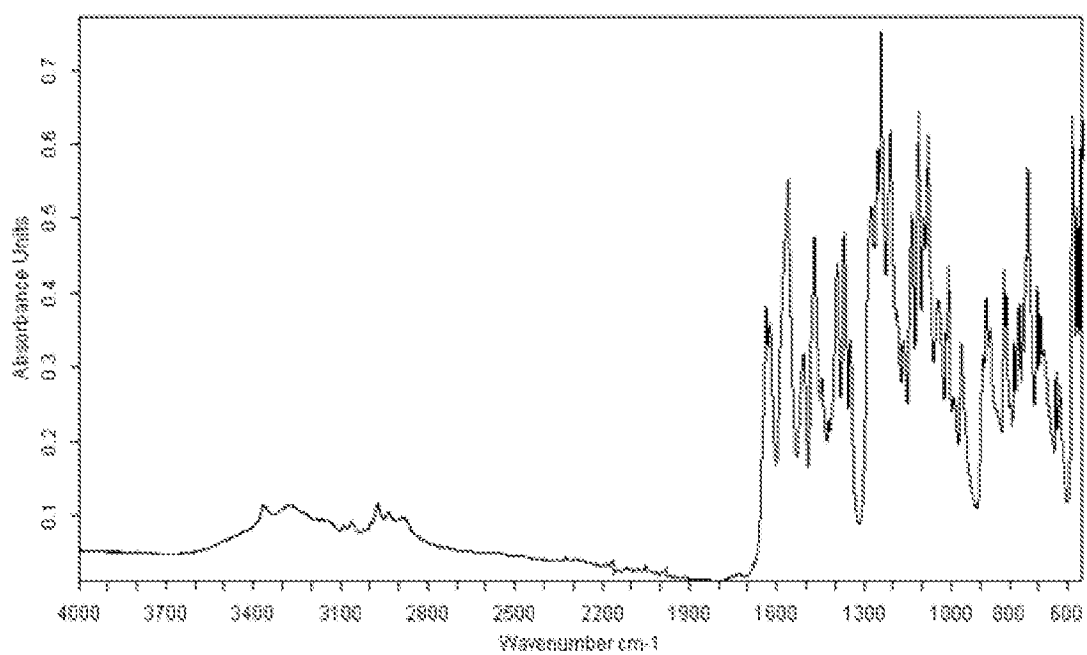
Abbildung 1Abbildung 1a

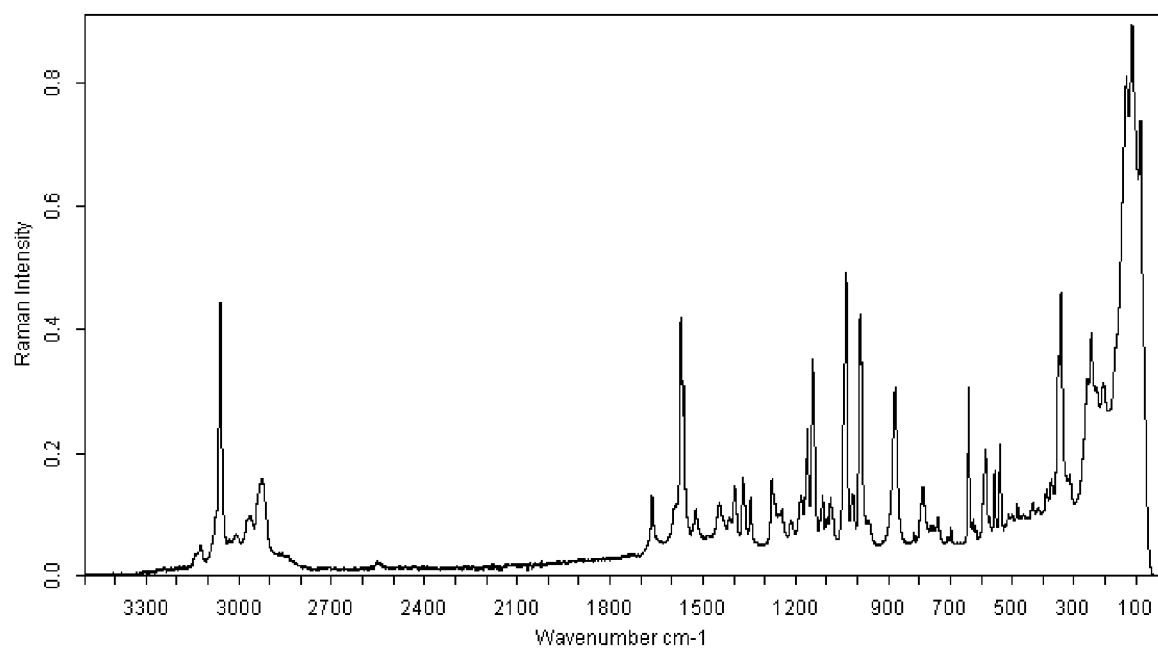
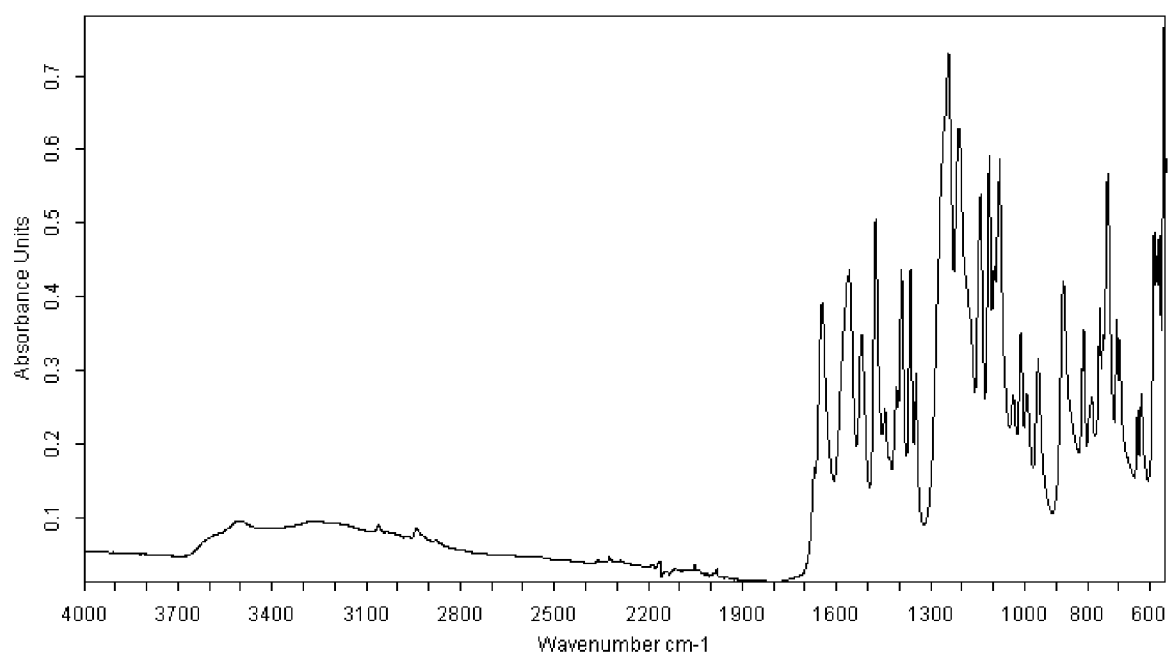
Abbildung 2Abbildung 2a

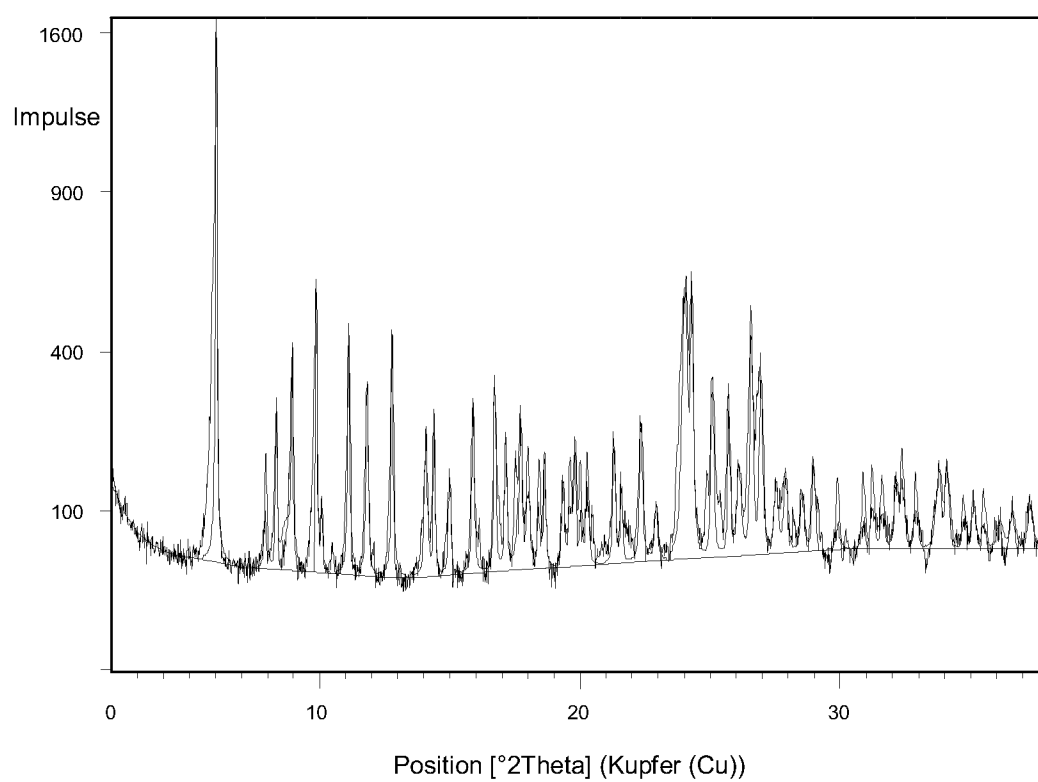
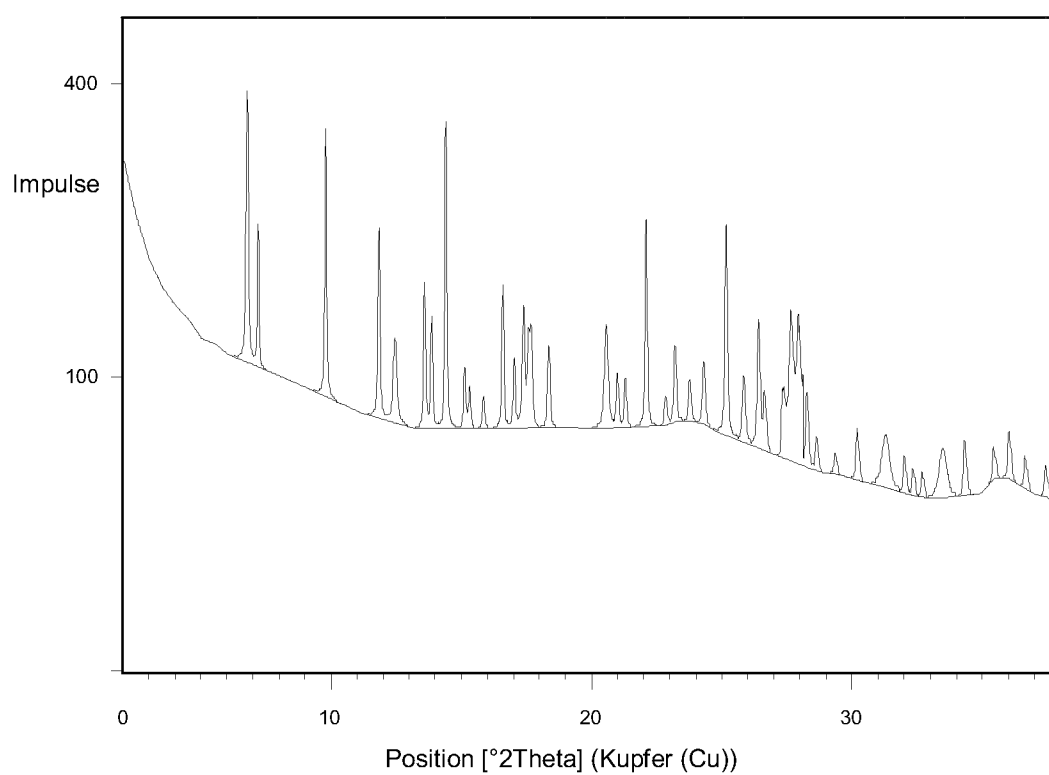
Abbildung 3

Abbildung 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/052962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D251/16 A01N47/36 A01P13/00 A01P21/00 ADD.		
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) C07D A01N A01P		
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) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/053058 A2 (BAYER CROPS SCIENCE AG [DE]; WALDRAFF CHRISTIAN [DE]; MUELLER KLAUS-HELM) 30 April 2009 (2009-04-30) cited in the application abstract page 55, line 23 - page 56, line 10; examples page 59; table 1; compounds I-2 page 63 - page 74 claims 1,6,8,9 ----- -/--	1-12
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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	Date of mailing of the international search report	
11 May 2011	17/05/2011	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Stix-Malaun, Elke	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/052962

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CAIRA M R: "CRYSTALLINE POLYMORPHISM OF ORGANIC COMPOUNDS", TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, SPRINGER, BERLIN, DE LNKD- DOI:10.1007/3-540-69178-2 5, vol. 198, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 163-208, XP001156954, page 165, last paragraph - page 166, paragraph 1 Chapter 3.1; page 177 - page 180 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/052962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009053058	A2	30-04-2009	
		AR 068955 A1	16-12-2009
		AU 2008315608 A1	30-04-2009
		CA 2703589 A1	30-04-2009
		CN 101932244 A	29-12-2010
		EA 201000445 A1	30-12-2010
		EP 2052604 A1	29-04-2009
		EP 2205091 A2	14-07-2010
		JP 2011500745 T	06-01-2011
		KR 20100088611 A	09-08-2010
		US 2010285964 A1	11-11-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07D251/16 A01N47/36 A01P13/00 A01P21/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D A01N A01P		
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) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/053058 A2 (BAYER CROPSOURCE AG [DE]; WALDRAFF CHRISTIAN [DE]; MUELLER KLAUS-HELM) 30. April 2009 (2009-04-30) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 55, Zeile 23 - Seite 56, Zeile 10; Beispiele Seite 59; Tabelle 1; Verbindungen I-2 Seite 63 - Seite 74 Ansprüche 1,6,8,9 ----- -/--	1-12
☒ 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
11. Mai 2011		17/05/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Stix-Malaun, Elke

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CAIRA M R: "CRYSTALLINE POLYMORPHISM OF ORGANIC COMPOUNDS", TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, SPRINGER, BERLIN, DE LNKD- DOI:10.1007/3-540-69178-2 5, Bd. 198, 1. Januar 1998 (1998-01-01), Seiten 163-208, XP001156954, Seite 165, letzter Absatz - Seite 166, Absatz 1 Chapter 3.1; Seite 177 - Seite 180 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/052962

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2009053058	A2	30-04-2009	AR	068955 A1	16-12-2009
			AU	2008315608 A1	30-04-2009
			CA	2703589 A1	30-04-2009
			CN	101932244 A	29-12-2010
			EA	201000445 A1	30-12-2010
			EP	2052604 A1	29-04-2009
			EP	2205091 A2	14-07-2010
			JP	2011500745 T	06-01-2011
			KR	20100088611 A	09-08-2010
			US	2010285964 A1	11-11-2010
