



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 167 A1**4(51) **A 01 N 43/78****A 01 N 37/28****A 01 N 35/10****A 01 N 31/14****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 300 358 4	(22)	02.03.87	(44)	13.07.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Hölzel, Horst, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dehne, Heinz, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Lange, Norbert, Dipl.-Agr.-Ing.; Teller, Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Mory, Wolfgang, Dipl.-Agr.-Ing.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wolter, Gerhard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Röthling, Tilo, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Werner, Rita, Dipl.-Gärtner, DD

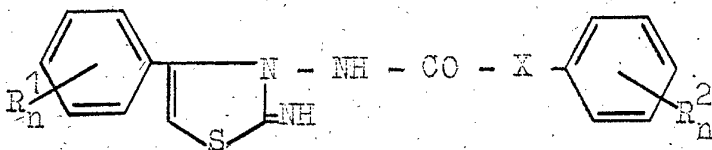
(54) **Herbizide Mittel**

(55) herbizide Mittel, landwirtschaftliche Kulturen, Vor- und Nachauflauf, 3-Acylamino-4-aryl-2-imino-thiazoline, nicht phytotoxisch, geringe Aufwandmengen

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel für landwirtschaftliche Kulturen im Vor- und Nachauflaufverfahren. Sie enthalten neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen substituierte 3-Acylamino-4-aryl-2-imino-thiazoline. Die neuen Mittel zeigen keine phytotoxischen Schäden und sind schon bei Aufwandmengen von 1 bis 3 kg/ha sehr wirksam. Kulturpflanzen werden nicht geschädigt.

Patentansprüche:

1. Herbizide Mittel für landwirtschaftliche Kulturen im Vor- und Nachlauf, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

X = $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder Einfachbindung

R¹ = H, Alkyl, eine Alkoxygruppe, Halogen oder eine Nitrogruppe

R² = eine Alkylgruppe, H, eine Nitrogruppe, eine OH-Gruppe oder Halogen

n = 1 oder 2

bedeuten, enthalten.

2. Herbizide Mittels nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mit Aufwandmengen von 1 bis 3 kg/ha Aktivsubstanz angewendet werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue herbizid wirksame Mittel, die zur selektiven Bekämpfung dikotyler Unkräuter in landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturen eingesetzt werden können.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, ihre Salze und Ester im Nachauflauf zur Bekämpfung von dikotylen Unkräutern vor allem in Getreidekulturen eingesetzt werden (US-PS 2740810, 2322760, B-PS 822 199). Der Nachteil dieser Mittel liegt darin, daß eine Reihe von dikotylen Unkräutern nicht vernichtet werden, wie z. B. Saatwucherblume und Vogelmiere. Im Voraufbau sind diese Mittel völlig unwirksam.

Es ist ebenfalls bekannt, daß Triazinderivate zur Unkrautbekämpfung eingesetzt werden. (CH-PS 329 277, DE-PS 1011 904). Diese Mittel werden in Getreidekulturen vorwiegend im Voraufbauverfahren eingesetzt. Um bei alleiniger Anwendung der Triazine einen ausreichenden Bekämpfungserfolg gegen eine Vielzahl von Unkräutern zu erzielen, sind in der Regel solche Dosierungen notwendig, die den Nachbau einiger Kulturen nicht oder nur mit großem Risiko gestatten. Im Nachauflaufverfahren sind diese Mittel nicht selektiv. Weiter ist bekannt, daß substituierte Phenole herbizid wirksam sind (CH-PS 373 216 und 382 757, US-PS 3 234 082, 3 234 260, 3 733 415; DE-PS 1 930 593, 1 961 210, US-PS 3 467 714). So wird beispielsweise Dinitroorthokresol (DNOC) im Nachauflauf als Getreideherbizid eingesetzt.

Der Nachteil dieser Verbindung sind hohe Aufwandmengen, große Warmblüttoxizität, Gelbfärbung mit Hautaffinität und geringe Selektivität. Im Voraufbau sind sie wirkungslos. Die Verwendung von Sulfonylcarbaminsäureestern als Herbizide ist ebenfalls bekannt (DE 1 468 220, 1 468 310). Diese Herbizide werden mit großen Aufwandmengen eingesetzt und sind wenig selektiv.

Diphenyläther werden im Getreide im Voraufbau vorwiegend zur Bekämpfung von Windhalm eingesetzt. Um große Wirkungslücken zu schließen, werden sie vorwiegend in Kombinationen, z. B. mit Triazinen eingesetzt (DD 84 529).

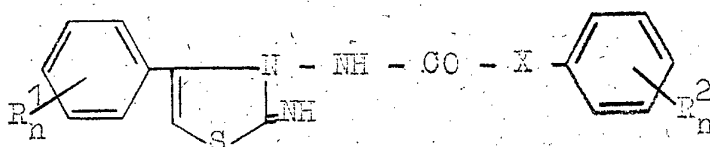
Harnstoffe und Thioharnstoffe als Herbizide sind bekannt (DD 110 155, DE 2 542 468, US 2 655 447). Auch diese Mittel zeigen Wirkungslücken und es sind generell hohe Aufwandmengen nötig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, herbizide Mittel für die Landwirtschaft bereitzustellen, die bei guter Wirksamkeit keine phytotoxischen Erscheinungen an den Kulturpflanzen hervorrufen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue Stoffklassen für herbizide Wirkstoffe zu finden, die sich durch eine gute Selektivität auszeichnen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen selektiven herbiziden Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe 3-Acylamino-4-aryl-2-imino-thiazoline der allgemeinen Formel



in der

X = $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder eine Einfachbindung

R¹ = H, Alkyl, eine Alkoxygruppe, Halogen oder eine Nitrogruppe

n = 1–2

R² = eine Alkylgruppe, Wasserstoff, eine Nitrogruppe, eine OH-Gruppe oder Halogen bedeuten, enthalten.

Der Herstellung der erfindungsgemäßen neuen herbiziden Mittel erfolgt durch Umsetzung von ω -Thiocyanato-acetophenonen mit Carbonsäurehydraziden in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart saurer Katalysatoren.

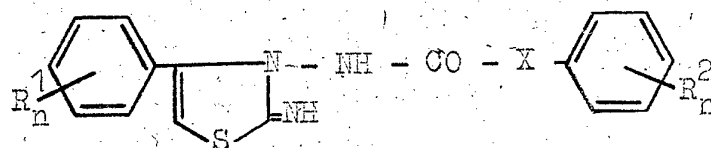
Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen der allgemeinen Formel weisen eine sehr gute herbizide Wirkung gegen Unkräuter auf, ohne dabei die Kulturpflanzen zu schädigen.

Diese neuen Wirkstoffe können im Nachauflauf- und vorzugsweise im Voraufbauverfahren mit Aufwandmengen von 1 bis 3 kg/ha Aktivsubstanz angewendet werden. Besonders hervorzuheben sind dabei die sehr guten herbiziden Wirkungen gegen schwer bekämpfbare Unkräuter, wie z. B. Saatwucherblume (*Chrysanthemum segetum*), Vogelmiere (*Stellaria media*) und Ackerfuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*) in Kulturen, wie z. B. Getreide, Mais und Leguminosen, die sich auch schon bei kleinen Aufwandmengen zeigen. In der Regel ist der Herbizideffekt so schnell abgeklungen, daß auch Nachbaukulturen keinerlei Schädigung mehr erleiden. Für die Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Kulturpflanzenbeständen eignen sich die üblicherweise unter Zusatz von inerten Trägerstoffen, Ölen, Netz-, Dispergier- und Lösungsmittel herstellbaren Spritzpulver, Suspensionsspritzmittel oder Emulsionen. Die Anwendungsformen richten sich nach dem Verwendungszweck. Sie haben in jedem Fall eine feine Verteilung der wirksamen Substanzen zu gewährleisten.

Die Herstellung der Zubereitungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Misch- und Mahlverfahren oder durch Löseverfahren. Außerdem ist eine gemeinsame Ausbringung der erfindungsgemäßen Mittel mit anderen Agrochemikalien möglich. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

Tabelle I:

Erfindungsgemäße Wirkstoffe der allgemeinen Formel:



Lfd. Nr.	R ¹ _n	R ² _n	X	Schmelzpunkt (°C)
1.	4-OCH ₃	4-Cl	$-\text{CH}_2\text{O}-$	149–151
2.	2,4-(CH ₃) ₂	4-NO ₂	$-\text{CH}_2\text{O}-$	199–201
3.	3,4-Cl ₂	3-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{O}-$	197–200
4.	3,4-Cl ₂	4-NO ₂	—	237–239
5.	3,4-Cl ₂	H	—	213–215
6.	4-OCH ₃	4-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{O}-$	167–168
7.	4-NO ₂	2-(i-C ₃ H ₇)-4-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{O}-$	147–149
8.	4-NO ₂	2,4-Cl ₂	$-\text{CH}_2\text{O}-$	137–139
9.	4-Cl	2,4-Cl ₂	$-\text{CH}_2\text{O}-$	129–131
10.	4-Cl	4-Cl	—	225–227
11.	H	4-OH	—	226–228
12.	4-OCH ₃	2-CH ₃ -4-Cl	$-\text{CH}_2\text{O}-$	188–190
13.	3,4-Cl ₂	2-CH ₃ -4-Cl	$-\text{CH}_2\text{O}-$	117–118
14.	3,4-Cl ₂	2-NO ₂ -4-Cl	$-\text{CH}_2\text{O}-$	261–263

Diese Verbindungen sind neu und in der Literatur noch nicht beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend aufgeführte Kulturpflanzen und Unkräuter wurden zur Bewertung des Bekämpfungserfolges und der Verträglichkeit herangezogen. Sie sind durch die angegebenen Buchstaben gekennzeichnet:

A	Gerste	Hordeum vulgare
B	Weizen	Triticum aestivum
C	Roggen	Secale cereale
D	Erbsen	Pisum sativum
E	Buschbohnen	Phaseolus vulgaris

F	Mais	<i>Zea mays</i>
G	Weißer Gänsefuß	<i>Chenopodium album</i>
H	Stengelumfassende Taubnessel	<i>Lamium amplexicaule</i>
I	Echte Kamille	<i>Matricaria chamomilla</i>
K	Saatwucherblume	<i>Chrysanthemum segetum</i>
L	Ackerstiefmütterchen	<i>Viola tricolor arvensis</i>
M	Ackerfuchsschwanz	<i>Amaranthus retroflexus</i>
N	Hederich	<i>Raphanus raphanistrum</i>
O	Efeublättriger Ehrenpreis	<i>Veronica hederifolia</i>
P	Ackerhellerkraut	<i>Thlaspi arvense</i>
Q	Geruchlose Kamille	<i>Tripleurospermum inodorum</i>
R	Ackersenf	<i>Sinapis arvensis</i>
S	Vogelmiere	<i>Stellaria media</i>

Die Bewertung des Bekämpfungserfolges und der Verträglichkeit wurde nach folgendem Boniturnotenschlüssel vorgenommen.

Boniturnote	% Schädigung
1	100-96
2	95-86
3	85-71
4	70-56
5	55-46
6	45-31
7	30-16
8	15-6
9	5-0

Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche sind in der Tabelle II und III zusammengefaßt.

Dabei bedeuten die Zahlen 1 bis 14 die in Tabelle I aufgeführten Wirkstoffe, die Buchstaben bedeuten die aufgeführten Kulturpflanzen und Unkräuter, als Vergleich wurden Simazin und 2,4-D verwandt.

Beispiel 1:

Die Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen als vor dem Auflaufen der Pflanzen verabreichte Herbizide wurde dadurch ermittelt, daß Samen von Unkräutern im Boden ausgesät und die Aussaaten kurz danach oberflächlich mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelt wurden. Angewendet wurden 1 bis 3 kg/ha als 50%iges Spritzpulver oder als 20%iges Emulsionskonzentrat in 600 Liter Wasser pro Hektar.

Die Aufstellung der behandelten Aussaaten erfolgte unter Gewächshausbedingungen. Die Endauswertung wurde am 28. Tag nach der Applikation vorgenommen.

Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II:

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel im Vorauflaufverfahren

Wirkstoff	Aufwandmenge kg/ha	Kulturpflanzen						Unkräuter								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	M	P	Q	R	S
Simazin	1,0	8	9	8	7	7	9	2	1	2	3	7	1	2	1	4
1	1,0	9	9	9	9	9	9	2	2	3	4	2	1	4	1	3
	3,0	9	9	9	9	9	9	2	1	3	2	1	1	3	1	3
	4,0	9	9	9	9	9	9	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1,0	9	9	9	9	9	9	1	2	3	2	2	2	3	3	3
	3,0	9	9	9	9	9	9	1	1	2	1	2	2	2	1	2
5	1,0	9	9	9	9	9	9	2	3	2	3	4	2	2	2	2
	3,0	9	9	9	9	9	9	1	2	1	1	3	2	2	1	1
6	1,0	9	9	9	9	9	9	2	2	3	3	3	2	2	4	3
	3,0	9	9	9	9	9	9	1	1	1	2	2	1	2	3	3
8	1,0	9	9	9	9	9	9	3	3	4	3	6	2	3	3	2
	3,0	9	9	9	9	9	9	2	2	3	1	4	1	2	2	2
10	1,0	9	9	9	9	9	9	4	5	4	3	2	4	3	3	2
	3,0	9	9	9	9	9	9	3	2	3	2	2	3	2	2	2

Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß besonders die Verbindungen 1, 2, 5 und 6 die dikotylen Unkräuter besonders gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, während Simazin schon bei 1,0 kg/ha Aufwandmenge leichte phytotoxische Schäden zeigt.

Beispiel 2:

Die Aktivität der erfindungsgemäßen Mittel als nach dem Auflaufen der Pflanzen verabreichte Herbizide wurde dadurch ermittelt, daß wäßrige Suspensionen oder Emulsionen auf Pflanzen, die sich im Zwei- bis Sechsstadium befanden, gespritzt wurden. Angewendet wurden 1,0 bis 3,0 kg AS/ha als 50%iges Spritzpulver oder als 20%iges Emulsionskonzentrat in 600 Liter Wasser pro Hektar. Die Aufstellung der behandelten Pflanzen erfolgte unter Gewächshausbedingungen. Die Endauswertung wurde am 21. Tag nach der Behandlung vorgenommen. Die mit den erfindungsgemäßen Mitteln erzielten Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten.

Tabelle III:

Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel im Nachauflaufverfahren

Wirkstoff	Aufwandmenge kg/ha	Kulturpflanzen				Unkräuter						
		A	B	D	F	G	H	K	L	N	Q	R
2,4-D	1,0	9	9	9	9	1	5	6	6	1	2	1
1	1,0	9	9	9	9	1	3	2	2	1	1	1
	3,0	9	9	9	9	1	3	1	1	1	1	1
3	1,0	9	9	9	9	1	3	2	2	2	2	2
	3,0	9	9	9	9	1	2	1	1	1	1	1
4	1,0	9	9	9	9	2	2	2	2	3	2	2
	3,0	9	9	9	9	2	1	1	1	2	1	2
6	1,0	9	9	9	9	2	4	4	4	3	2	2
	3,0	9	9	9	9	1	3	3	2	2	1	1
8	1,0	9	9	9	9	2	2	2	3	3	3	4
	3,0	9	9	9	9	2	1	1	2	2	2	2
11	1,0	9	9	9	9	2	3	3	3	3	2	2
	3,0	9	9	9	9	2	1	1	2	2	1	1
13	1,0	9	9	9	9	3	3	4	3	4	3	4
	3,0	9	9	9	9	2	2	3	2	3	3	2

Tabelle III zeigt, daß bei sehr guter Kulturpflanzenverträglichkeit die erfindungsgemäßen Verbindungen 1,3,4,8 und 11 dikotyle Unkräuter besonders gut bekämpfen, während 2,4-D Wirkungslücken aufweist.