

Titre délivré : 22 JAN 1986



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Major corrective du 1.7.1985

Északmagyarországi Vegyiművek, 3792 Sajóbábony, Hongrie, re-
présentée par Monsieur Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer,
Luxembourg, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce treize juin mil neuf cent quatre-vingt-cinq (3)
à 15,00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Mittel zur verzögerung der Wirkung herbizider Präparate und
herbizide Präparate mit verzögerter Wirkung (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Sajobabony le 20 mai 1985
3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;
4. / planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le treize juin mil neuf cent quatre-vingt-cinq

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 Dr. Barna BORDAS, Váci u. 68, H-1056 Budapest, Dr. Antal GIMESI, Némethölgyi ut 79, H-1124 Budapest, Dr. Magda KOVÁCS, Lajos u. 123, H-1036 Budapest, Dr. Eva JÁNOS, Váci u. 68, H-1056 Budapest, Dr. György MATOLCSY, Bogár u. 11/b, H-1022 Budapest, Dr. Márton TUSKE, Tigris u. 45/b, H-1016 Budapest

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet déposée(s) en (7) Hongrie
le 14 juin 1984 sous le No. 2306/84 (8)

au nom de MTA Növényvédelmi Kutató Intézete (9)

..... (9)
élisent pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire. à Luxembourg
 Jean Waxweiler, 21-25 Allée Scheffer, Luxembourg (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à / mois (11)

Le mandataire

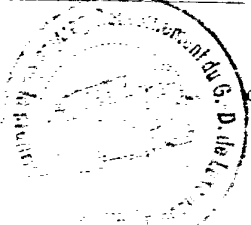
II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

13.05.1985

215,00 heures

Pr. le Ministre
de l'Economie et des Classes Moyennes.



NOTICE CORRECTIVE

du brevet d'invention No. 85948 du 13 juin 1985

au nom de: Eszackmagyarorszagi Vegyimüvek

pour: Mittel zur Verzögerung der Wirkung herbizider Präparate
und herbizide Präparate mit verzögerter Wirkung

La présente notice corrective est destinée à corriger la description de l'invention afin de permettre aux tiers de prendre connaissance des erreurs mentionnées ci-après et à être conservée dans le dossier du brevet. Copie de la présente notice corrective pourra être annexée à tous les documents délivrés par le Service de la Propriété Industrielle ou remis à toute personne désirant consulter le dossier concernant le brevet.

Luxembourg, le 28 juin 1985

Pour le titulaire,

Le mandataire

Jean Waxweiler

LECTURE RECTIFIEE:

dernière ligne de la revendication 6, lire:

N,N'-Di(isopropyl)-N,N'-diallyl-diaminomethan
au lieu de

N,N'-Di(isopropyl)-N,N'-dialkyl-diaminomethan



La présente notice rectificative n'engageant
pas la responsabilité du Service de la
propriété industrielle,
fut remise le 1^{er} JUIL. 1985

PRIORITÄTS-BEANSPRUCHUNG

L-2963

der Patent-Anmeldung

in Ungarn

vom 14. Juni 1984

unter Nr. 2306/84

B E S C H R E I B U N G

ZU EINER PATENTANMELDUNG

IM

GROSSHERZOGTUM LUXEMBURG

Északmagyarországi Vegyiművek

Mittel zur Verzögerung der Wirkung
herbizider Präparate und herbizide
Präparate mit verzögerter Wirkung

Mittel zur Verzögerung der Wirkung herbizider Präparate und herbizide Präparate mit verzögerter Wirkung.

Die Erfindung betrifft Mittel zur Verzögerung der Wirkung von als Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate enthaltenden herbiziden Präparaten (Extender) sowie als Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate und gegebenenfalls Antidota enthaltende herbizide Mittel mit verzögerter Wirkung, die als wirkungsverzögerndes Agens Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III) enthalten.



In der allgemeinen Formel (III) stehen die Substituenten R unabhängig voneinander für Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder für Alkenylgruppe mit 2-4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann.

Die Alkylgruppen R weisen bevorzugt 1-4 Kohlenstoffatome auf, zum Beispiel kann es sich um Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl- oder terc.-Butylgruppen handeln. Als Alkenylgruppe ist die Allylgruppe (2-Propenylgruppe) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III), die wenigstens zwei Allylgruppen enthalten, zum Beispiel N,N'-Diallylverbindungen; ganz besonders bevorzugt sind N,N'-Dialkyl-N,N'-diallyl-diaminomethane.

Thiolcarbamat-Derivate werden als Wirkstoff herbizider Präparate in der landwirtschaftlichen Praxis verbreitet angewendet. Thiolcarbamat-Derivate und die diese enthaltenden herbiziden Präparate sind zum Beispiel in den US-PS Nr. 2 913 327 und 3 175 897 beschrieben. In der Landwirt-

schaft werden besonders verbreitet N,N-Dipropyl-thiocarbaminsäure-S-äthylester (EPTC), N,N-Dipropyl-thiocarbaminsäure-S-propylester (Vernolat) und N,N-Diisobutyl-thiocarbaminsäure-S-äthylester (Butylate) eingesetzt.

Die Thiolcarbamat-Derivate haben zwar eine ausgezeichnete herbizide Wirkung, jedoch können sie auch die Nutzpflanzen schädigen. Sie werden deshalb häufig mit Antidota kombiniert. Thiolcarbamat-Derivate enthaltende herbizide Präparate können von ihrer schädlichen Wirkung - insbesondere auf Mais - befreit werden ^{z.B.} durch Zusatz von in den belgischen Patentschriften Nr. 782 120 und 806 038, den US-PS Nr. 3 893 838 und 3 931 313 sowie den ungarischen Patentschriften Nr. 165 736, 176 784 und 168 977 beschriebenen Antidota. Eingang in die landwirtschaftliche Praxis hat insbesondere das in der ungarischen Patentschrift Nr. 165 736 beschriebene N,N-Diallyldichloracetamid gefunden.

Durch die Anwendung von Antidota sind die Thiolcarbamat-Derivate enthaltenden herbiziden Präparate nicht nur hochwirksam, sondern auch selektiv. Hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten von Antidota sei auf die Fachliteratur sowie auf die oben genannten Patentschriften verwiesen.

Außer der unkrautvernichtenden Wirkung und der entsprechenden Selektivität muß das herbizide Präparat noch eine weitere wichtige Eigenschaft haben: die Wirkungsdauer muß optimal sein.

Die Thiolcarbamat-Derivate enthaltenden herbiziden Präparate werden meistens vor dem Auflaufen auf die Bodenoberfläche gesprüht. In der oberen Bodenschicht ist die Konzentration an Wirkstoff groß, die unkrautvernichtende Wirkung ist unmittelbar nach dem Aussprühen am stärksten. Die Konzentration des Thiolcarbamats nimmt jedoch durch die Wirkung mehrerer Faktoren schnell ab, und nach mehreren Tagen ist Wirkstoff im Boden praktisch nicht mehr nachweisbar.

Einer der Gründe für die Konzentrationsabnahme ist die Flüchtigkeit der Wirkstoffe. Die Flüchtigkeit kann vermindert werden, wenn man den Wirkstoff etwa 5 cm tief in den Boden einarbeitet.

Eine weitere Verlustquelle ist die im Boden verlaufende schnelle Zersetzung der Thiolcarbamate, an der unterschiedliche mikrobielle und chemisch-physikalische Prozesse teilhaben. Diese Zersetzung verläuft besonders schnell an Orten, wo schon früher wiederholt Thiolcarbamate als herbizide Wirkstoffe zum Einsatz kamen.

Die schnelle Zersetzung der Thiolcarbamate im Boden kann durch Anwendung sog. Extender gebremst werden. Durch Extender werden herbizide Wirksamkeit und Wirkungsdauer der Thiolcarbamate wesentlich verbessert, d.h. die Unkrautvernichtung wird effektiver und wirtschaftlicher.

Mittel zur Unkrautvernichtung, die Extender enthalten, sind in den publizierten ungarischen Patentanmeldungen Nr. 783/82 und 3383/82 beschrieben. Gemäß der Anmeldung Nr. 783/82 enthalten die Präparate neben dem Thiolcarbamat-Wirkstoff noch unterschiedliche substituierte 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-Derivate, gemäß der Anmeldung Nr. 3383/82 werden außer den Thiolcarbamaten unterschiedliche substituierte sekundäre beziehungsweise tertiäre Amine (z.B. Diallylamin) in den Boden eingebracht. Diese Verbindungen verringern die Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiolcarbamate wesentlich und verleihen den Mitteln dadurch eine verlängerte Wirkung. Diese bekannten Extender werden bezogen auf den Boden in einer Konzentration von 2-4 ppm eingesetzt.

An in der Praxis anwendbare Extender müssen die Anforderungen gestellt werden, daß sie leicht herstellbar und billig sein sollen, ihre Wirkung in geringstmöglicher Dosis ausüben müssen und die Wirkung der Thiolcarbamate fördern. Die bekannten Extender werden diesen Forderungen

nicht in jeder Hinsicht gerecht,

Auf der Suche nach leicht herstellbaren, in der Wirkung die bekannten Extender übertreffenden Extenders wurde nun gefunden, daß die Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III) alle an Extender gestellte Anforderungen erfüllen. Die Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III) werden in bekannter Weise hergestellt, indem man ein sekundäres Amin der Formel $RRNH$ im Molverhältnis von etwa 1:0,5 mit wäßriger Formaldehydlösung umsetzt. Das Umsetzungsprodukt wird von der wäßrigen Phase abgetrennt und getrocknet, eventuell destilliert. Für praktische Zwecke ist auch das nach dem Trocknen erhaltene ^{Roh-}Produkt geeignet.

Auf die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) wird in den folgenden Beispielen eingegangen. Das bekannte N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan kann nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren (J. Am. Chem. Soc. 78 483 /1956/; Chemical Abstracts 50 13040 /1956/) wie folgt hergestellt werden.

Beispiel 1

N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan

In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgerüsteten Rundkolben von 250 ml Volumen werden 97,2 g (1 Mol, 122,4 ml) Diallylamin vorgelegt. Unter Rühren werden langsam 40,5 ml (0,5 Mol) 37 %ige wäßrige Formaldehydlösung zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 50 °C ansteigt. Nach Beendigung der Zugabe wird das Gemisch auf dem Wasserbad noch zwei Stunden lang gerührt und dann abgekühlt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das getrocknete rohe Produkt hat ein Gewicht von 100,1 g (97 %).

Durch Destillation werden daraus 97 g (94,5 %) N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan erhalten. Kp.: 96-98 °C/2 kPa, $n_D^{24} = 1,4670$ (n_D^{25} aus der Literatur: 1,4668).

Beispiel 2

N,N'-Diallyl-N,N'-diäthyl-diaminomethan

In den Rundkolben gemäß Beispiel 1 werden 85,0 g (1 Mol) Äthylallylamin gefüllt. Unter Rühren werden 40,5 ml (0,5 Mol) ^{Masse} 37%ige Formaldehydlösung zugegeben, wobei darauf zu achten ist, daß die Innentemperatur nicht über 60 °C ansteigt. Nach Beendigung des Zusatzes wird das Gemisch auf dem Wasserbad noch zwei Stunden lang gerührt und dann abgekühlt. Die organische Phase wird abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. 89 g getrocknetes Rohprodukt fallen an, was einer Ausbeute von 98 % entspricht. Durch Destillation erhält man 83,7 g (92 %) der Titelverbindung. Das Produkt ist eine farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 78-80 °C/2 kPa und dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4431$.

Weitere Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III) werden analog zu den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Struktur und physikalische Konstanten (Siedepunkt, Brechungsindex) der Verbindungen sind in der Tabelle I zusammengestellt. Die zur Herstellung der Diaminomethan-Derivate erforderlichen sekundären Amine sind bekannte, handelsübliche Produkte oder können auf literaturbekannte Weise hergestellt werden (Herstellung des Äthylallylamins aus Allylamin und Äthylchlorid s. zum Beispiel J. Am.Chem.Soc. 65, 676 /1943/).

T a b e l l e I

Extender Symbol	chemische Bezeichnung	Siedepunkt	Brechungsindex n_D^{20}	Siedepunkt des Ausgangsamins bei 101,325 kPa Druck
A	N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan	96-98 °C/2 kPa	$n_D^{24} = 1,4670$	111 °C
B	N,N'-Diäthyl-N,N'-diallyl-diamino- methan	78-80 °C/2 kPa	1,4431	82-84 °C
C	N,N'-Dipropyl-N,N'-diallyl-diamino- methan	114 °C/2,15 kPa	1,4501	110-114 °C
D	N,N'-Diisopropyl-N,N'-diallyl- diaminomethan	105-107 °C/2,68 kPa	1,4430	96-97 °C
E	N,N'-Diisobutyl-N,N'-diallyl- diaminomethan	122-123 °C/2,41 kPa	1,4481	123 °C
F	N,N'-Diallyl-N,N'-di(2-methylallyl)- diaminomethan	124-126 °C/2 kPa	1,4703	129 °C

Die als Extenderverbindungen verwendbaren, in der ungarischen Patentanmeldung Nr. 783/82 beschriebenen 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazol-Derivate werden aus komplizierten Ausgangsprodukten mittels einer anspruchsvollen Synthese hergestellt und sind deshalb ziemlich teuer. Gemäß der veröffentlichten Anmeldung besteht zum Beispiel der letzte Schritt der Herstellung von 4-[2'-N(3')-Trifluormethyl-phenyl)-carbamoyloxyphenyl]-1,2,3-thiadiazol darin, daß man 4-(2'-Hydroxyphenyl)-1,2,3-thiadiazol unter wasserfreien Bedingungen in Gegenwart von Triäthylamin in Methylenchlorid als Lösungsmittel mit 3-(Trifluormethyl)-isocyanat umsetzt.

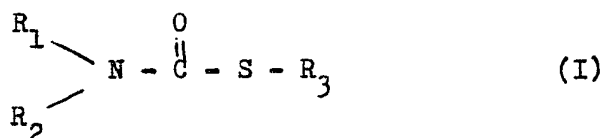
Die erfindungsgemäß als Extender verwendbaren Diaminomethan-Derivate können aus im Handel leicht beschaffbaren, einfachen Aminen mittels einer technologisch ungeheuer einfachen Kondensationsreaktion in einem Schritt mit guter Ausbeute hergestellt werden. Die andere Reaktionskomponente, die wäßrige Formaldehydlösung, ist ein billiges großindustrielles Produkt.

Die in der ungarischen Patentanmeldung Nr. 3383/82 beschriebenen wirksamsten Extender (Diallyl- und Alkylallylamine) sind flüchtiger als das flüchtige, nur kurzzeitig wirkende EPTC, sie sind deshalb Verbindungen mit kurzer Wirkungsdauer. Zum Beispiel liegt der Siedepunkt des Äthylallylamins unter atmosphärischem Druck bei 82-84 °C, der des EPTC [N,N-Di-(n-propyl)-S-äthyl-thiolcarbamat] bei 232 °C.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Diaminomethane haben demgegenüber einen wesentlich höheren Siedepunkt als die entsprechend substituierten, bekannten sekundären Amine. Gemäß der Tabelle I haben die Diaminomethane bei 2-2,7 kPa etwa den gleichen Siedepunkt wie die entsprechenden sekundären Amine unter atmosphärischem Druck. Bezogen auf atmosphärischen Druck bedeutet das, daß die Diaminomethan-

Derivate einen um etwa 100 °C höheren Siedepunkt haben als die entsprechenden sekundären Amine. Es besteht also keine Gefahr, daß die neuen Extenderverbindungen aus den obersten 5 cm des Bodens vorzeitig entweichen und die gewünschte Wirkung nicht ausüben.

Die erfindungsgemäß als Extender verwendbaren Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind zur Verzögerung der Wirkung von als Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate enthaltenden herbiziden Präparaten geeignet. Bevorzugt sind herbizide Präparate, die als Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate der allgemeinen Formel (I)



enthalten, worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander für Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen stehen und R_1 oder R_2 darüber hinaus auch Cycloalkylgruppe mit 4-6 Kohlenstoffatomen bedeuten kann oder R_1 und R_2 zusammen einen gesättigten Ring mit 5-7 Gliedern formen können.

Die als Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate enthaltenden herbiziden Präparate können zwecks Erhöhung der Selektivität zusätzlich noch ein Antidotum enthalten. Geeignete Antidota für Thiolcarbamate, insbesondere Thiolcarbamate der allgemeinen Formel (I), sind die Chloracetamid-Derivate der allgemeinen Formel (II).



In der allgemeinen Formel (II) stehen R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Alkenylgruppen mit 2-4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxyalkoxyalkylgruppen mit je 1-4 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil, für Alkenylaminocarbonylalkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und 2-4 Kohlenstoff-

atomen im Alkenylteil, oder R_4 und R_5 bilden zusammen einen gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochenen, gesättigten Ring mit 4-7 Gliedern, der durch 1-3 Methylgruppen oder durch Cycloalkyl mit 4-6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann. Weitere bevorzugte Antidota sind 2-Methyl-2-(dichlormethyl)-dioxolan und 1,8-Naphthalinsäureanhydrid.

Die erfindungsgemäß als Extender einsetzbaren Verbindungen sind besonders vorteilhaft bei folgenden Thiolcarbamaten: N,N-Di-(n-propyl)-S-äthylthiolcarbamate, N,N-Di-(n-propyl)-S-(n-propyl)-thiolcarbamate, N,N-Diisobutyl-S-äthyl-thiolcarbamate, N,N-Hexamethylen-S-äthyl-thiolcarbamate, N-Cyclohexyl-N-äthyl-S-äthyl-thiolcarbamate, N-Butyl-N-äthyl-S-propyl-thiolcarbamate. Durch die zur Erhöhung der Selektivität der Thiolcarbamate als Wirkstoffe enthaltenden herbiziden Präparate verwendeten Antidota werden Notwendigkeit und Nützlichkeit der Anwendung von Extenderverbindungen nicht beeinflusst. Die am meisten bevorzugten Antidota sind folgende: N,N-Diallyl-dichloracetamid, N-Allyl-N-(äthoxy-äthoxy-methyl)-dichloracetamid, 2,2,5-Trimethyl-N-(dichloracetyl)-oxazolidin, N,N-Hexamethylen-dichloracetamid, 3-(Dichlor-acetyl)-2-cyclohexyl-oxazolidin, N-Allyl-N-(dichlor-acetyl)-glycinallylamid und 2-Methyl-2-(dichlor-methyl)-dioxolan sowie 1,8-Naphthalinsäureanhydrid.

Die die erfindungsgemäßen Extender, die Thiolcarbamat-Derivate und die Antidota enthaltenden Präparate können - vermischt miteinander - zusammen oder aber getrennt voneinander, gleichzeitig oder aufeinander folgend ^{auf den Boden} angewendet werden, in erster Linie vor dem Auflaufen.

Bei aufeinander folgender Anwendung ist darauf zu achten, daß die Zeitspanne zwischen dem Ausbringen des Extenderpräparates und des herbiziden Mittels so kurz wie möglich ist.

Das Masseverhältnis zwischen den Wirkstoffen Thiolcarbamat und Extender kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren und hängt von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Thiolcarbamat-Derivates und des Extenders, von der Pflanzenart, dem zu bekämpfenden Unkraut, den Eigenschaften des Bodens und ferner von Faktoren ab, die dem Fachmann geläufig sind beziehungsweise die er auf Grund seines Fachwissens leicht ermitteln kann.

In den erfindungsgemäßen Präparaten beträgt das Verhältnis zwischen dem herbiziden Wirkstoff und dem Extender im allgemeinen 25:1 bis 1:1, bevorzugt 10:1 bis 4:1 und besonders bevorzugt 6:1.

Die einzusetzende Extendermenge hängt in erster Linie davon ab, in welchem Grade der jeweilige Boden Thiolcarbamate zu zersetzen vermag. Die Anwendungsmengen können pro Hektar 0,2-10 kg, zweckmäßig 0,5-5 kg, insbesondere 1-2 kg betragen.

Die erfindungsgemäßen Präparate können den herbiziden Wirkstoff und den Extender in dem angegebenen Verhältnis enthalten. Das Verhältnis zwischen herbizidem Wirkstoff und Antidotum weicht nicht von den in der Praxis üblichen, bekannten Verhältnissen ab. Der Gesamtwirkstoffgehalt beträgt im allgemeinen 0,1-95 Masse%, vorzugsweise 1-90 Masse%. Natürlich gehören zu den erfindungsgemäßen Präparaten sowohl die hochkonzentrierten Präparate wie auch die aus diesen durch Verdünnen hergestellten, unmittelbar verwendbaren Anwendungsformen. Als zu den erfindungsgemäßen Präparaten gehörend werden auch die unmittelbar vor der Anwendung - in einem Tank oder einem Sprühgerät - durch Vermischen hergestellten, gegebenenfalls antidotierten, gegebenenfalls verdünnten Tankmischungen betrachtet. Der Wirkstoffgehalt der nur Extender enthaltenden Präparate beträgt 0,1-95 Masse%, vorzugsweise 1-90 Masse%.

Die erfindungsgemäßen Präparate können die Form beliebiger, in der landwirtschaftlichen Praxis anwendbarer, fester oder flüssiger Formulierungen haben, deren Herstellung die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe zulassen. Die Präparate enthalten die Wirkstoffe zusammen mit den in der Landwirtschaft üblichen festen oder flüssigen Trägerstoffen und gegebenenfalls mit oberflächenaktiven Zusätzen.

Die Präparate können auch sonstige Zusätze enthalten, die die Wirkung günstig beeinflussen, die Flüchtigkeit der Wirkstoffe herabsetzen beziehungsweise die Anwendung erleichtern. Solche Zusätze sind zum Beispiel Schutzkolloide, Verdickungsmittel, Haftvermittler, Stabilisatoren, feste Träger mit hohem Adsorptionsvermögen, zum Beispiel Stärke usw. Die erfindungsgemäßen Präparate enthalten neben der bereits angegebenen Menge an Wirkstoff(en) im allgemeinen 1-99 Masse% feste oder flüssige Trägerstoffe und gegebenenfalls 0,1-25 Masse% oberflächenaktive Stoffe.

Als Träger kann jedes in der Landwirtschaft akzeptierbare, natürliche oder synthetische, organische oder anorganische Material verwendet werden. Von den festen Trägerstoffen seien Tonmineralien, natürliche oder künstliche Silikate, Kieselsäure, Dolomit, Kaolin, Kieselerde, ferner Mahlgut pflanzlichen Ursprungs, Stärke usw. erwähnt. Als flüssige Trägerstoffe kommen Wasser, Alkohole, Ester, Ketone, Mineralölfraktionen, aromatische, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, N-Methylpyrrolidon usw. in Betracht.

Die oberflächenaktiven Zusätze können Emulgiermittel, Dispergiermittel oder Netzmittel sein, die ionisch oder nichtionisch sind. Als Beispiele seien die Salze der Ligninsulfonsäure, die Salze der Phenolsulfonsäure und der

Naphthalinsulfonsäure, ferner die Polykondensationsprodukte von Äthylenoxyd mit Fettalkoholen oder Fettsäuren oder Fettsäureamiden sowie Arylalkylsulfonate, substituierte Phenole, zum Beispiel Alkylphenole, Arylphenole und polyoxyäthylierte Phenole erwähnt.

Hinsichtlich der anwendbaren oberflächenaktiven Zusätze sei auf die Fachliteratur verwiesen, zum Beispiel auf die einschlägigen Teile der Surfactant Science Series (New York, Marcel Dekker Inc.). Im allgemeinen ist wenigstens ein oberflächenaktiver Zusatz erforderlich, wenn die Wirkstoffe nicht wasserlöslich sind und als Hilfsmittel, zum Beispiel zum Verdünnen, Wasser verwendet wird.

Liegen die erfindungsgemäßen Präparate als feste Formulierungen vor, so kann es sich um Pulver, Stäubemittel oder Granulate handeln; die flüssigen Präparate, d.h. die in flüssiger Form angewendeten Formulierungen können Lösungen, Emulsionskonzentrate, Emulsionen, konzentrierte Suspensionen, Spritzpulver, Sprühpulver oder Pasten sein. Die konzentrierten Präparate können entsprechend verdünnt werden. Die Präparate werden in an sich bekannter Weise hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Präparate können auch zusammen mit anderen Pflanzenschutzmitteln wie herbiziden und insektiziden Mitteln, fungiziden und antibakteriellen Mitteln und Pflanzenwachstumsregulatoren angewendet werden. Im allgemeinen sind zur zusammen erfolgenden Anwendung alle Pflanzenschutzmittel geeignet, die mit den Thiolcarbamat-Derivaten verträglich sind.

Die Erfindung erstreckt sich ferner auch auf ein Pflanzenschutzverfahren, dessen Wesen darin besteht, daß die Pflanzen oder die mit dem Saatgut der Pflanzen einge-

säte Erde gleichzeitig oder nacheinander, gegebenenfalls in Gegenwart eines Antidotums, mit Thiolcarbamat-Derivate enthaltenden herbiziden Mitteln und dem erfindungsgemäßen Extenderpräparat behandelt. Diese Behandlung kann mit einem Thiolcarbamate als Wirkstoff und den Extender und gegebenenfalls das Antidotum enthaltenden Präparat vorgenommen werden. Die einzelnen Wirkstoffe werden dabei in einer Menge eingesetzt, die eine wirksame Unkrautbekämpfung gewährleistet.

Die Ausbringung der Präparate beziehungsweise ihrer entsprechend verdünnten Formen erfolgt mit an sich bekannten Methoden und Geräten, zum Beispiel durch Spritzen, Sprühen, Streuen, Verstäuben usw.

Im folgenden werden Zusammensetzung und Herstellung einiger charakteristischer Vertreter der das erfindungsgemäße Pflanzenschutzmittel und Antidotum enthaltenden Formulierungen an Hand einiger Beispiele erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Beispiel I

Emulgierbares Konzentrat

40 Masseteile N,N-Di-(n-propyl)-S-äthyl-thiolcarbamat (EPTC) werden mit 8 Masseteilen N,N,N',N'-Tetraallyldiaminomethan (Extender A) und 1 Masseteil oxäthyliertem Anhydrosorbit-monostearat (Tween 60) vermischt und zu dem Gemisch 51 Masseteile Xylol gegeben. Man erhält ein Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 48 Masse%, in dem Wirkstoff und Extender im Masseverhältnis 5:1 vorliegen. Das Konzentrat ist einfach transportierbar und lagerbar und wird vor der Anwendung mit Wasser zu einer stabilen, sprühbaren Emulsion verdünnt.

Beispiel II

Emulgierbares Konzentrat

20 Masseteile N,N-Di-(n-propyl)-S-äthyl-thiolcarbamat werden in 47 Masseteilen Xylol aufgelöst. Zu der Lösung

gibt man 1 Masseteil N,N'-Diäthyl-N,N'-diallyl-diaminomethan (Extender B) und 2 Masseteile Poly(oxyäthyl)-fettsäureester. Der Gesamtwirkstoffgehalt beträgt 28,6 Masse%, das Verhältnis zwischen herbizidem Wirkstoff und Extender 20:1.

Beispiel III

Konzentrat

95 Masseteile N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan (Extender A) werden mit 5 Masseteilen des Emulgiermittels Tween 60 versetzt. Man erhält ein Extenderkonzentrat mit 95 Masse% wirksamer Substanz.

Beispiel IV

Spritzpulver

10 Masseteile N,N-Di-(n-propyl)-S-äthyl-thiolcarbamat, 1 Masseteil N,N'-Dipropyl-N,N'-diallyl-diaminomethan, 1 Masseteil Cetylpolyl(glycoläther) und 88 Masseteile Kaolin werden in einer Kugelmühle miteinander vermahlen. Man erhält ein Spritzpulver mit 11 Masse% Gesamtwirkstoffgehalt. Das Masseverhältnis zwischen herbizidem Wirkstoff und Extender beträgt 10:1. Das Spritzpulver wird in der entsprechenden Menge Wasser suspendiert und in dieser Form versprüht.

Beispiel V

Emulgierbares Konzentrat

Ein Gemisch aus 70 Masseteilen N,N-Di-(n-propyl)-S-äthyl-thiolcarbamat, 12 Masseteilen N,N'-Dipropyl-N,N'-diallyl-diaminomethan (Extender C), 6 Masseteilen N,N-Diallyl-dichloracetamid (Antidotum) wird in einem Gemisch aus 5 Masseteilen Tween 60 und 27 Masseteilen Xylol aufgelöst. Durch Verdünnen dieses emulgierbaren Konzentrates mit der gewünschten Menge Wasser erhält man eine stabile Emulsion, die auf die zu behandelnde Fläche versprüht werden kann.

Beispiel VI

Granulat

10 Masseteile N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan werden mit 2,5 Masseteilen Epichlorhydrin vermischt. Das Gemisch wird in 70 Masseteilen Aceton gelöst und die Lösung mit 2,5 Masseteilen Cetylpolyl(glycoläther) sowie 35 Masseteilen Poly(äthylenglycol) versetzt. Die erhaltene Lösung wird auf 950 Masseteile Kaolin der Teilchengröße 0,5-0,9 mm aufgesprüht und dann das Aceton im Vakuum abgedampft. Das erhaltene Granulat enthält 1 Masse% Extender und kann auf die zu behandelnde Fläche ausgestreut werden.

Auf die in diesen Beispielen angegebene Weise können mit jedem der in Tabelle I aufgeführten Extender und gegebenenfalls unter Verwendung eines oder mehrerer Thiolcarbamat-Derivate und/oder Antidota geeignete Formulierungen hergestellt werden. Es können auch Präparate hergestellt werden, die zusammen mit den geeigneten Hilfsstoffen nur den Extender enthalten.

In Laboratoriumsversuchen wurde ermittelt, in welchem Maße die erfindungsgemäßen Extender die Zersetzung der Thiolcarbamat-Derivate im Boden verzögern können. Die gemeinsame biologische Wirkung der erfindungsgemäß Extender und Thiolcarbamat-Derivate und gegebenenfalls Antidotum enthaltenden herbiziden Präparate wurde im Gewächshaus untersucht. Zu diesen Versuchen wurden die folgenden Pflanzen verwendet: Mais (*Zea mays*), Gerste (*Hordeum vulgare*), Windhafer (*Avena fatua*), Hahnenfuß (*Echinocloa crus-galli*), Fennich (*Setaria glauca*), weißer Senf (*Sinapsis alba*) und krummer Amaranth (*Amaranthus retroflexus*).

Auf Grund der Laborversuche wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Extender die Zersetzung der Thiolcarbamate im Boden effektiv verlangsamen und in dieser Hinsicht die Wirkung der bekannten Extender übertreffen.

In den Gewächshausversuchen wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen, Extender, Thiolcarbamat und gegebenenfalls Antidotum enthaltenden herbiziden Präparate eine stärkere unkrautvernichtende Wirkung hatten als ähnliche, aber keinen Extender enthaltende Präparate und auch die bekannte Extender enthaltenden Präparate in der Wirkung übertrafen.

Die Wirksamkeit der Extender wird in den folgenden Ausführungsbeispielen gezeigt; die Erfindung ist jedoch nicht auf diese beschränkt.

Beispiel A

Je 100 g lufttrockene, vorbehandelte Erde wurden in Erlenmeyerkolben von 250 ml Volumen gefüllt. 1,39 ml des handelsüblichen Herbizids Eptam 6E (es enthält EPTC) wurden mit 1 Liter destilliertem Wasser vermischt. Je 0,6 ml der erhaltenen Emulsion wurden mit 5 ml Wasser verdünnt und in dieser Form auf die 100 g Boden gegossen (das handelsübliche Eptam enthält pro Liter 0,82 kg EPTC). Auf diese Weise wurde in der Erde eine Thiolcarbamatkonzentration von 6 ppm eingestellt. Dann wurden die gemäß Beispiel III bereiteten Emulsionskonzentrate, die die erfindungsgemäß verwendbaren Extender beziehungsweise als Kontrolle Diallylamin enthielten, in einer Menge von je 1,05 g in je 0,5 ml Xylol aufgelöst. Jede der auf diese Weise erhaltenen Lösungen wurde in 1 Liter Wasser suspendiert. Je 0,4 ml der erhaltenen Verdünnung wurden in die die bereits mit Thiolcarbamat behandelte Erde enthaltenden Erlenmeyerkolben gegeben. Schließlich wurde zu der Erde so viel Wasser gegeben, daß sie entsprechend feucht wurde, aber noch nicht zusammenklebte (pro Kolben etwa 30 ml). Dann wurde die Erde in den Kolben mittels eines Glasstabes intensiv verrührt. Die Kolben wurden zwecks Gewährleistung aerober Bedingungen nur mit einem Wattebausch locker verschlossen und dann 4 Tage lang im Dunkeln bei 25 °C thermostatisiert.

Anschließend wurden in jeden Kolben 100 ml Wasser und 50 ml Toluol gegeben. Die Suspension wurde mit einem mechanischen Rührwerk hoher Drehzahl 10 Minuten lang gerührt und dann stehengelassen, bis sich die Phasen getrennt hatten. Der Thiolcarbamatgehalt der Toluolphase wurde gaschromatographisch bestimmt. Das Ergebnis der gaschromatographischen Analyse wurde auf den in ppm angegebenen Wirkstoffgehalt im Boden umgerechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Extender (4 ppm im Boden)	EPTC im Boden (ppm)
1. Bekannte Extender (sekundäre Amine)	
Diallylamin	3,58
Äthylallylamin	3,00
Propylallylamin	2,60
Isopropylallylamin	2,65
Isobutylallylamin	3,52
Allyl(2-methylallyl)-amin	2,20
2. erfindungsgemäß verwendbare Extender	
A	4,15
B	3,87
C	3,49
D	3,21
E	4,18
F	3,35
3. Kontrolle (ohne Extender)	nicht nachweisbar (Nachweisgrenze: 0,05 ppm)

Die Daten der Tabelle zeigen, daß die erfindungsgemäß verwendbaren Diaminomethan-Derivate die Zersetzung des EPTC im Boden wirksamer verzögern als die wirksamsten der in der ungarischen Patentanmeldung Nr. 3383/82 beschriebenen sekundären Amine.

Infolge der ähnlichen Versuchsbedingungen können die Daten der Tabelle auch mit den in den ungarischen Patent-

anmeldungen Nr. 3383/82 und 783/82 enthaltenen Daten über die Wirksamkeit der dort beschriebenen Extender verglichen werden. Das in der letzteren Anmeldung als der wirksamste Extender beschriebene 4-[2'-N-(3''-Tri-fluormethyl-phenyl)-carbamoyloxy-phenyl]-1,2,3-thia-diazol ergab unter gleichen Versuchsbedingungen nach 4 Tagen eine nachweisbare EPTC-Konzentration von 2,37 ppm, war also in der Wirkung schwächer als die hier beschriebenen Verbindungen.

Beispiel B

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Beispiel A und Beibehaltung der unveränderten EPTC-Dosis wurde der Extender N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan in stufenweise sinkender (jeweils halbiertes) Dosis angewendet. Als Referenz diente das bekannte Diallylamin. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengestellt. Die Konzentration des Herbizids (EPTC) betrug zu Beginn 6 ppm.

Tabelle III

Extenderkonzentration zu Beginn (ppm)	EPTC-Konzentration nach 4 Tagen (ppm) Extender A	EPTC-Konzentration nach 4 Tagen (ppm) Diallylamin
2	3,8	2,9
1	3,6	2,9
0,5	3,7	1,4
0,25	2,4	nicht nachweisbar (Nachweisgrenze: 0,05 ppm)

Die Angaben der Tabelle III zeigen, daß der Extender A die Zersetzung des EPTC im Boden noch in Konzentrationen hemmt, in denen das Diallylamin bereits wirkungslos ist.

Die praktischen Erfahrungen zeigen, daß das Thiolcarbamat in Böden, die schon vorher mit Thiolcarbamaten behandelt wurden, wesentlich schneller zersetzt wird als in Böden, die noch nie mit Thiolcarbamaten behandelt wurden.

Für den nächsten Versuch wurde deshalb eine Vorbehandlung des Bodens vorgenommen.

Vorbehandlung des Bodens mit N,N-Di-(n-propyl)-S-äthylthiolcarbamat

Kunststoffschalen der Größe 30x30 cm wurden bis zu einer Höhe von 10 cm mit nicht sterilisierter Gartenerde (Gehalt an organischen Substanzen: 2,2-2,5 g/100 g, pH=6,5) gefüllt. In die festgeklopfte und geglättete Erde wurden in 1,5 cm Tiefe 3 Reihen Mais (je 10 Korn) und 2 Reihen Fennich (*Setaria glauca*, je 25 Korn) gesät. Gleich nach der Aussaat wurden auf die Oberfläche jeder Schale 45 Mikroliter Eptam 6E, in 50 ml Wasser emulgiert, aufgesprüht. Das entsprach der in der Praxis üblichen Dosis von 5 Liter Präparat/ha. Die Schalen wurden im Gewächshaus bei 20-25 °C aufgestellt und 21 Tage lang nach Bedarf gegossen. Ab dem 22. Tag wurde nicht mehr gegossen, und am 28. Tag wurden die Pflanzen samt der Wurzel entfernt. Die Erde wurde ausgeschüttet und im lufttrockenen Zustand gesiebt. Die lufttrockene, von Pflanzenresten freie Erde ("vorbehandelte Erde") wurde für die folgenden Versuche verwendet.

Beispiel C

Die herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Präparate in vorbehandeltem Boden

Die vorbehandelte Erde wurde bis zu einer Höhe von 8 cm in Kunststoffschalen der Größe 50x35 cm gefüllt. In die angeklopfte Erde wurden in 1,0-1,5 cm Tiefe die Samen der folgenden Pflanzen ausgesät: Mais, Gerste, Windhafer, Hahnenfuß, Fennich, weißer Senf und krummer Amaranth. Zu 1,25 g eines Konzentrates, das 80 Masse% N,N-Di-(n-propyl)-S-äthylthiolcarbamat und 16 Masse% des Extenders A enthielt, wurde 1 ml Toluol gegeben und das erhaltene Gemisch mit 1 Liter Wasser vermischt. Eine ebensolche Emulsion wurde auch mit Diallylamin statt des Extenders A bereitet. Als Kontrolle ohne Extender wurden 0,7 ml Eptam 6E in 1 Liter Wasser emulgiert.

Gleich nach dem Säen wurden je 100 beziehungsweise 50 ml der beschriebenen Emulsionen auf die Bodenoberfläche jeder Schale aufgesprüht. Die angegebenen Mengen entsprechen

einer Aufwandmenge von 8,0 bzw. 4,0 Liter/ha Eptam 6E. In den Präparaten betrug das Masseverhältnis zwischen Thiolcarbamat und Extender 5:1.

Die Schalen wurden im Gewächshaus bei 20-25 °C gehalten und nach Bedarf gegossen. Der Zustand der Pflanzen wurde am 20. Tag ausgewertet, und zwar die Länge des Triebes und das Erscheinungsbild der Pflanze. Die Werte wurden auf die unbehandelte Kontrolle bezogen. In der Tabelle IV ist die Länge des Grüntriebes in Prozent der Kontrolle angegeben, der Zustand der Pflanzen wurde mit Zahlen zwischen 0 und 100 bonitiert, wobei 100 "völlig gesund" bedeutet, d.h. keinerlei Schädigung wahrzunehmen ist, während 0 die völlige Vernichtung der Pflanze bezeichnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengefaßt.

Beispiel D

Die herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Präparate in nicht vorbehandeltem Boden

Der Versuchsgang ist der gleiche wie im Beispiel C, nur wird hier unvorbehandelte, nicht sterilisierte Erde verwendet, und die Menge an Eptam 6E ist geringer. Die Aufwandmengen betrugen 3,0 Liter/ha beziehungsweise 6,0 Liter/ha (d.h. von den gemäß Beispiel C bereiteten Emulsionen 75 ml beziehungsweise 37,5 ml). Die Ergebnisse sind in der Tabelle V zusammengefaßt.

In den Beispielen C und D hatte das verwendete Mittel eine EPTC-Konzentration von 0,72 kg/Liter Präparat.

Tabelle IV
(Versuch in vorbehandeltem Boden)

Pflanze	Kontrolle	Diallylamin	Extender A
Aufwandmenge: 4,0 l/ha			
Mais			
Höhe	100	100	100
Aussehen	100	100	100
Gerste			
Höhe	100	90	80
Aussehen	100	80	50
Windhafer			
Höhe	100	-	-
Aussehen	100	0	0
Hahnenfuß			
Höhe	100	60	50
Aussehen	100	30	30
Fennich			
Höhe	100	70	50
Aussehen	100	50	20
weißer Senf			
Höhe	100	100	100
Aussehen	100	100	100
krummer Amaranth			
Höhe	100	50	50
Aussehen	100	50	50
Aufwandmenge: 8,0 l/ha			
Mais			
Höhe	90	80	30
Aussehen	100	60	70
Gerste			
Höhe	60	-	-
Aussehen	50	0	0
Windhafer			
Höhe	80	-	-
Aussehen	75	0	0
Hahnenfuß			
Höhe	80	-	-
Aussehen	50	0	0
Fennich			
Höhe	70	-	-
Aussehen	75	0	0
weißer Senf			
Höhe	100	100	90
Aussehen	100	100	100
krummer Amaranth			
Höhe	80	40	-
Aussehen	100	20	0

Tabelle V
(Versuch in nicht vorbehandeltem Boden)

Pflanze	Kontrolle	Diallylamin	Extender A
Aufwandmenge: 3,0 l/ha			
Mais			
Höhe	100	100	100
Aussehen	100	100	100
Gerste			
Höhe	100	70	80
Aussehen	100	80	90
Windhafer			
Höhe	20	-	-
Aussehen	5	0	0
Hahnenfuß			
Höhe	40	30	20
Aussehen	20	20	10
Fennich			
Höhe	50	30	30
Aussehen	50	40	20
weißer Senf			
Höhe	100	100	100
Aussehen	100	100	100
krummer Amaranth			
Höhe	80	20	30
Aussehen	80	20	20

Aufwandmenge: 6,0 l/ha

Mais			
Höhe	80	90	90
Aussehen	90	100	90
Gerste			
Höhe	70	20	50
Aussehen	90	10	30
Windhafer			
Höhe	-	-	-
Aussehen	0	0	0
Hahnenfuß			
Höhe	30	-	-
Aussehen	10	0	0
Fennich			
Höhe	20	-	-
Aussehen	20	0	0
weißer Senf			
Höhe	100	100	100
Aussehen	100	100	100
krummer Amaranth			
Höhe	40	-	-
Aussehen	30	0	0

Beispiel E

Man arbeitete wie im Beispiel D beschrieben, als Herbizid wurde jedoch in einer Aufwandmenge von 3,0 bzw. 6,0 l/ha Vernolate 72 EC verwendet, das als Wirkstoff N,N-Di-(n-propyl)-S-(n-propyl)-thiolcarbamat in einer Menge von 0,72 kg/l enthält. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI
(Versuch in nicht vorbehandeltem Boden)

Pflanze	Kontrolle	Diallylamin	Extender A
Aufwandmenge: 3,0 l/ha			
Mais			
Höhe	100	100	100
Aussehen	100	100	100
Gerste			
Höhe	90	70	80
Aussehen	100	70	90
Windhafer			
Höhe	10	5	5
Aussehen	10	0	0
Hahnenfuß			
Höhe	40	30	20
Aussehen	20	20	10
Fennich			
Höhe	40	30	20
Aussehen	50	40	20
Hirse			
Höhe	40	30	20
Aussehen	40	30	20
krummer Amaranth			
Höhe	80	30	20
Aussehen	70	20	10
Aufwandmenge: 6,0 l/ha			
Mais			
Höhe	90	90	90
Aussehen	90	90	90
Gerste			
Höhe	70	30	30
Aussehen	80	20	20
Windhafer			
Höhe	-	-	-
Aussehen	0	0	0
Hahnenfuß			
Höhe	40	-	-
Aussehen	30	0	0
Fennich			
Höhe	30	5	-
Aussehen	30	0	0
Hirse			
Höhe	30	10	5
Aussehen	20	10	0
krummer Amaranth			
Höhe	40	5	-
Aussehen	30	0	0

Patentansprüche

1. Mittel zur Verzögerung der Wirkung von als Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate und gegebenenfalls Antidota enthaltenden herbiziden Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß sie Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III)

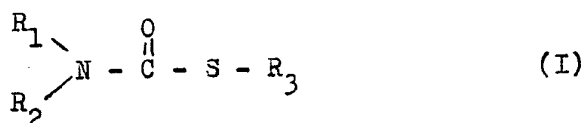


worin die Substituenten R unabhängig voneinander für Alkylgruppe mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder für Alkenylgruppe mit 2-4 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, stehen, enthalten.

2. Herbizide Präparate mit verlängerter Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß sie als herbiziden Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate und zur Verlängerung der Wirkung Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III) enthalten.

3. Selektiv herbizide Präparate mit verlängerter Wirkung, dadurch gekennzeichnet, daß sie als herbiziden Wirkstoff Thiolcarbamat-Derivate, zur Erhöhung der Selektivität Antidota und zur Verlängerung der Wirkung Diaminomethan-Derivate der allgemeinen Formel (III) enthalten.

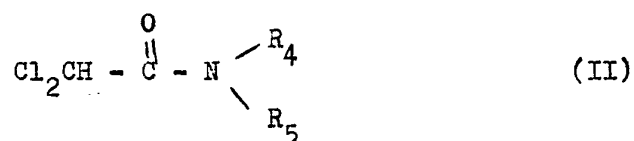
4. Präparat nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Thiolcarbamat-Derivat der allgemeinen Formel (I)



enthalten, worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander

für Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoffatomen stehen und R_1 oder R_2 darüber hinaus auch Cycloalkylgruppe mit 4-6 Kohlenstoffatomen bedeuten kann oder R_1 und R_2 zusammen einen gesättigten Ring mit 5-7 Gliedern bilden.

5. Präparat nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Antidotum wenigstens ein Dichloracetamid-Derivat der allgemeinen Formel (II)



- worin R_4 und R_5 unabhängig voneinander für Alkenylgruppen mit 2-4 Kohlenstoffatomen, für Alkoxyalkoxyalkylgruppen mit je 1-4 Kohlenstoffatomen pro Alkylteil, für Alkenylamino-carbonylalkylgruppen mit 1-4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und 2-4 Kohlenstoffatomen im Alkenylteil stehen oder zusammen einen gegebenenfalls durch ein Sauerstoffatom unterbrochenen, gesättigten Ring mit 4-7 Gliedern bilden, der durch 1-3 Methylgruppen oder durch Cycloalkyl mit 4-6 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann - oder 2-Methyl-2-(dichlormethyl)-dioxolan oder 1,8-Naphthalinsäureanhydrid enthalten.

6. Präparat nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Verlängerung der Wirkung N,N,N',N'-Tetraallyl-diaminomethan, N,N'-Diäthyl-N,N'-diallyl-diaminomethan, N,N'-Dipropyl-N,N'-diallyl-diaminomethan, N,N'-Di-(isobutyl)-N,N'-diallyl-diaminomethan, N,N'-Diallyl-N,N'-di-(2-methylallyl)-diaminomethan oder N,N'-Di(isopropyl)-N,N'-dialkyl-diaminomethan enthält.

7. Präparat nach einem der Ansprüche 2-6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Thiolcarbamat-Derivat N,N-Di-(n-propyl)-S-äthyl-thiolcarbamate, N,N-Di-(n-propyl)-S-(n-propyl)-thiolcarbamate, N,N-Diisobutyl-S-äthylthiolcarbamate, N,N-Hexamethylen-S-äthyl-thiolcarbamate, N-Cyclohexyl-N-äthyl-S-äthyl-thiolcarbamate und/oder N-Butyl-N-äthyl-S-propyl-thiolcarbamate enthält.

8. Präparat nach einem der Ansprüche 3-7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Antidotum N,N-Diallyl-dichloracetamid, N-Allyl-N-(äthoxy-äthoxy-methyl)-dichloracetamid, 2,2,5-Trimethyl-N-(dichloracetyl)-oxazolidin, N,N-Hexamethylen-dichloracetamid, 3-(Dichloracetyl)-2-cyclohexyl-oxazolidin, N-Allyl-N-(dichloracetyl)-glycinallylamid, 2-Methyl-2-(dichlormethyl)-dioxolan oder 1,8-Naphthalinsäureanhydrid enthält.

9. Verfahren zur Verlängerung der Wirkung von Thiocarbamat-Derivate und gegebenenfalls Antidota enthaltenden herbiziden Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man gleichzeitig mit dem Ausbringen des herbiziden Mittels oder darauf folgend eine die verlängerte Wirkung gewährleistende Menge des Mittels gemäß Anspruch 1 ausbringt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einem Präparat gemäß Anspruch 2 oder 3 vornimmt.