**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0154 522Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/82

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) AP A 01 N/ 223 178
31) 65694(22) 07.08.80
(32) 10.08.79(44) 31.03.82
(33) US

71) PPG INDUSTRIES, INC.;US;
 72) LAVANISH, JEROME M.;US;
 73) PPG INDUSTRIES, INC.;US;
 74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

54) HERBICIDE ZUSAMMENSETZUNGEN

57)Die Erfindung betrifft neue herbizide Zusammensetzungen auf Basis von Imidazolidinon - Derivaten. Es ist Ziel der Erfindung, den Stand der Technik durch neue Herbizide mit breitem Spektrum in Nutzpflanzenkulturen zu bereichern. ErfindungsgemäÙ bereitgestellt werden 3-[5-[1- (Alkoxy- oder Alkylthio) alkyl-, alkynyl-, alkenyl- oder halogenalkyl]- 1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinone der allgemeinen Formel mit X = O oder S, R = C₁ - C₄- Alkyl, C₂-C₃-Alkenyl, C₂-C₃-Alkynyl, Halogenalkyl, R' = C₁-C₄- Alkyl. Die neuen Herbizide werden in ueblichen Formulierungen eingesetzt. -Formel-

2 2 3 1 7 8

4
-X-

5.2.1981

AP G 07 D/223 178

(57 964 / 12)

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,4-Thiadiazol-2-yl-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinonen, insbesondere von 3-(5-[1-Alkoxy- oder Thioalkyl)alkyl-, alkenyl-, alkinyl- oder halogenalkyl substituierten]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinonen und die Verwendung dieser neuen Verbindungen als Herbizide.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Imidazolidinone sind in der Patent- und wissenschaftlichen Literatur häufig beschrieben worden, doch sind keine Angaben bekannt, die einen Hinweis auf die neuen herbiziden Verbindungen und deren Verwendung zur Bekämpfung von Unkräutern geben.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit sehr guter herbizider Wirkung und einem breiten Wirkungsspektrum für die Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in herbiziden Mitteln geeignet sind, und Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen.

2 2 3 1 7 8

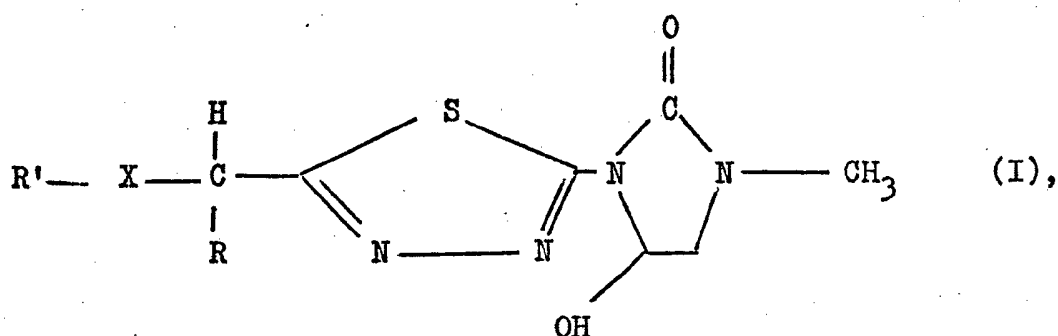
2
-7a-

5.2.1981

AP C 07 D/223 178

(57 964 / 12)

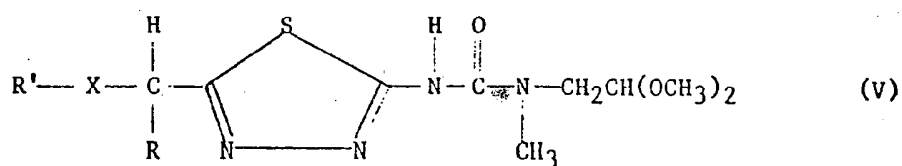
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



in der X Sauerstoff oder Schwefel ist,

R ein Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, ein Alkinylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenalkylrest aus der Gruppe von Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chloräthyl oder 2-Bromäthyl ist und

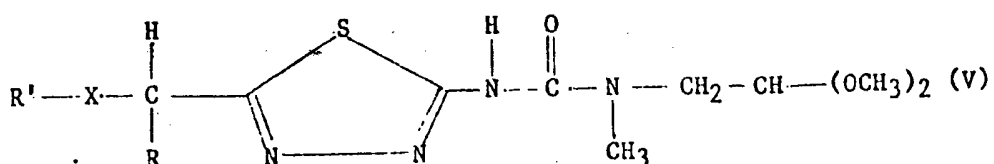
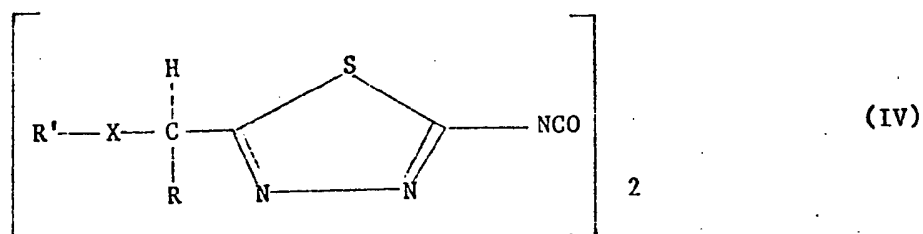
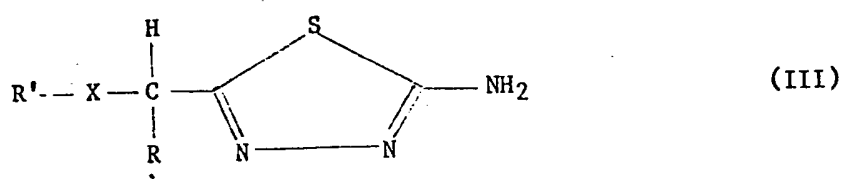
R' ein Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel V



in der die allgemeinen Symbole die bereits definierten Bedeutungen haben unter Rückflußkühlung im sauren Medium erwärmt bis sich eine Verbindung der Formel I gebildet hat und dann die Verbindung der Formel I aus der Lösung abtrennt.

Die Erfindung richtet sich auch auf die Verwendung der bei diesem Verfahren erhaltenen neuen Verbindungen als Herbicide zur Bekämpfung von Unkräutern bzw. auf herbicide Zusammensetzungen, die eine wirksame Menge der neuen herbiciden Verbindungen und einen Träger enthalten.

Das Verfahren gemäß der Erfindung schließt auch die Herstellung von Zwischenprodukten der nachstehenden Formeln III, IV und V ein



2 2 3 1 7 8

⁴
-3-

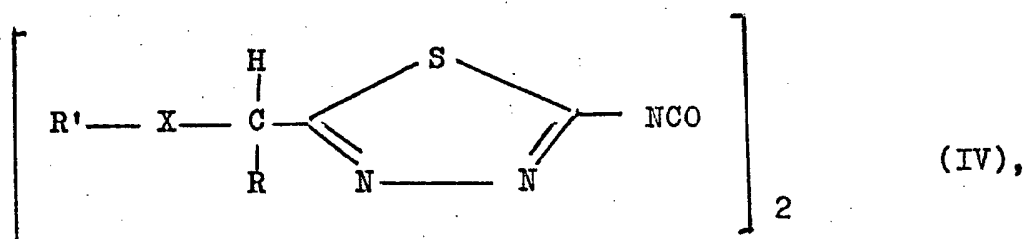
5.2.1981

AP C 07 D/223 178

(57 964 / 12)

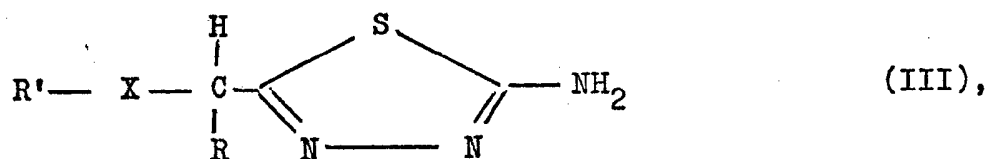
wobei in diesen Formeln die allgemeinen Symbole X, R und R' die gleiche Bedeutung haben wie in der Formel I.

Beispielsweise wird eine Verbindung der Formel IV



in der die allgemeinen Symbole die bereits definierte Bedeutung haben, mit Methylaminoacetaldehyddimethylacetal umgesetzt, bis sich eine Verbindung der Formel V bildet, und die Verbindung der Formel V aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt.

Weiterhin wird eine Verbindung der Formel III



in der die allgemeinen Symbole die bereits definierte Bedeutung haben, mit Phosgen in einem Lösungsmittel für Phosgen und die Verbindung der Formel III umgesetzt, bis sich eine Verbindung der Formel IV gebildet hat, und die Verbindung der Formel IV wird von dem Reaktionsmedium abgetrennt.

2 2 3 1 7 8

5
-9a-

5.2.1981

AP C 07 D/223 178

(57 964 / 12)

Beispiele von Verbindungen, die der Formel I entsprechen,
sind:

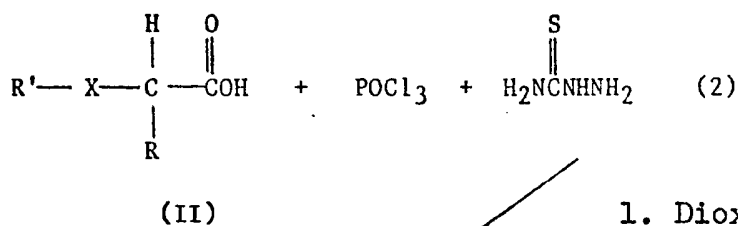
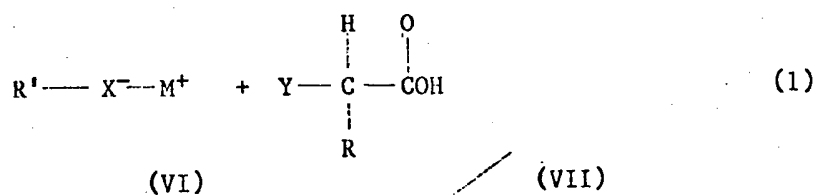
3-[5-[1-Methylthioäthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Butylthio-2-bromäthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-t-Butoxy-2-bromäthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Methoxy-3-chlorpropyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Äthylthio-3-brompropyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Äthoxy-2-propinyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Isopropylthio-2-butinyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Isopropoxy-3-butinyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Methoxy-2-propenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Methylthio-2-butinyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Äthoxy-2-chloräthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Äthoxy-2-chloräthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Äthylthio-2-bromäthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,

3-[5-[1-Propoxy-3-chlorpropyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Propylthio-3-brompropyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Isopropoxy-3-butenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Isopropylthio-1-pentenyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Butoxy-1-(3-methylbutyl)]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-Butylthio-2-(2-methylbutyl)]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-sek-Butoxy-1-(2,2-dimethylpropyl)]-1,3,4-thiadiazol-
2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-sek-Butylthio-1-butyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-t-Butoxy-(2-methylpropyl)]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon,
3-[5-[1-t-Butylthiopropyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-
4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon.

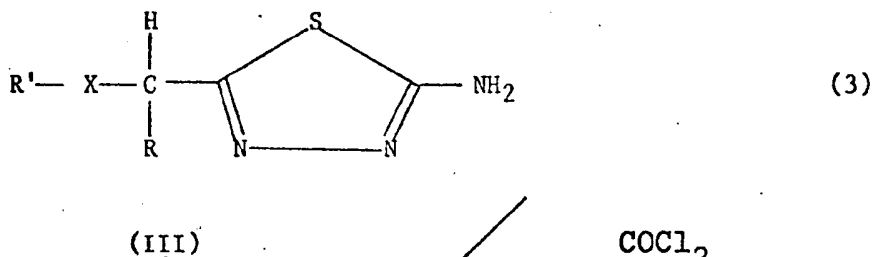
Obwohl alle diese Verbindungen als Herbizide geeignet sind, sind einige Verbindungen wirksamer als die anderen. Verbindungen, bei denen in der allgemeinen Formel I R ein Alkinyrest ist, besitzen im allgemeinen eine gute Wirksamkeit und Verbindungen, bei denen R ein Alkenylrest ist, eine noch bessere Wirksamkeit. Verbindungen, bei denen R ein Halogenalkylrest ist, besitzen eine hohe Wirksamkeit und unter diesen Verbindungen sind diejenigen, bei denen R ein Chlormethyl- oder Brommethylrest ist, bevorzugt. Verbindungen, bei denen R in der Formel I ein Alkylrest ist, sind beson-

ders bevorzugt und insbesondere solche Verbindungen, bei denen der Alkylrest ein Methyl-, Äthyl- oder Isopropylrest ist. R' ist bevorzugt ein Methylrest und X ist im allgemeinen Sauerstoff. Die am meisten bevorzugten spezifischen Verbindungen sind: 3-[5-(1-Methylthioäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon und 3-[5-(1-methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon.

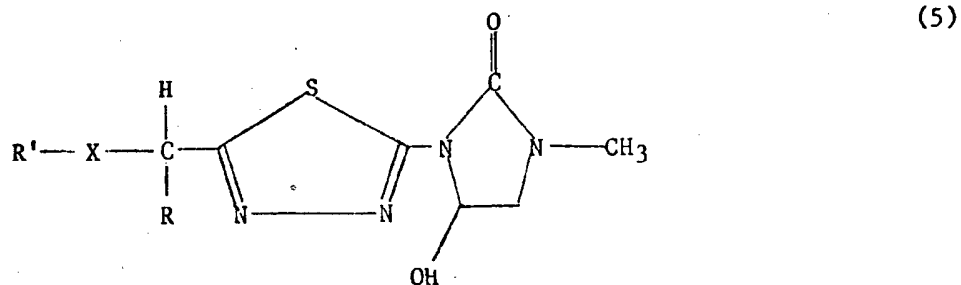
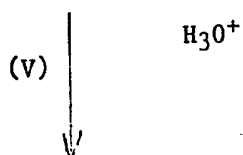
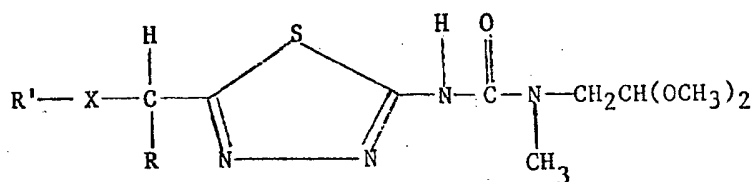
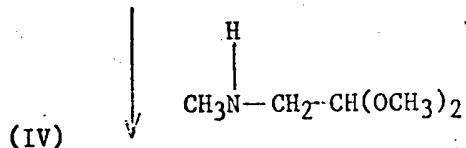
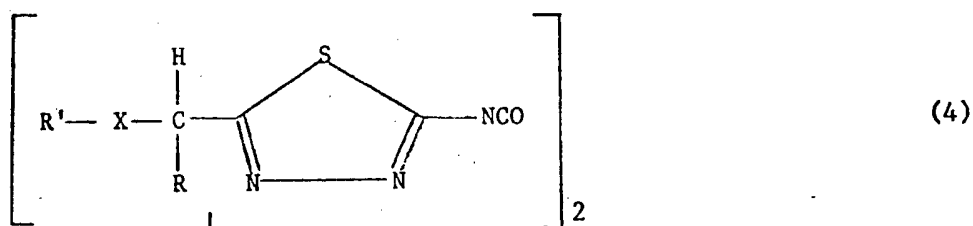
Die Herstellung der neuen Verbindungen erfolgt nach den allgemeinen Umsetzungen 1, 2, 3, 4 und 5, die nachstehend formelmäßig erläutert werden.



1. Dioxan, Rückflußkühlung
2. NaOH/H₂O



COCl₂
Äthylacetat



Es wird nun die Herstellung von 5-substituierten-2-Amino-1,3,5-thiadiazolen näher erläutert. Ein geeignetes Metallsalz M^+ , wie ein Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalz eines Alkylalkohols oder Alkylthiols gemäß der Formel VI, in der R' und X die bereits definierte Bedeutung haben, wird mit einer 2-halogensubstituierten Alkansäure oder ihrem Ester entsprechend der Formel VII umgesetzt, wobei R die bereits definierte Bedeutung hat und Y Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Brom ist. Es bildet sich gemäß der Umsetzung 1 die α -substituierte Alkoxy- oder Alkylthiocarbon-

säure entsprechend der Formel II, in der R, R' und X die bereits definierte Bedeutung haben.

Die α -substituierte Alkoxy- oder Alkylthiocarbonsäure der Formel II (in der Regel 0,4 bis 0,5 Mol), eine äquimolare Menge an Thiosemicarbazid und 30 ml von trockenem Dioxan werden in einen 100 ml Reaktor gegeben, der mit einem Thermometer, einem wirksamen Rührer, einem Druckausgleicher, einem Zugabetrichter und einem Kühler mit Trockenrohr ausgerüstet ist. Der Zugabetrichter wird mit etwa einem 10%igen Überschuß an Phosphoroxychlorid beschickt, und dieses wird tropfenweise zugegeben, so daß eine Reaktionstemperatur von 85 bis 95°C aufrecht erhalten wird. Es tritt die Umsetzung gemäß Gleichung 2 ein. Die Mischung wird dann unter Rückflußkühlung für etwa 1 Stunde zum Sieden erwärmt, wonach das Lösungsmittel unter vermindertem Druck, z.B. unter Verwendung einer Wasserstrahlpumpe, abgetrieben wird. Zu dem Rückstand werden dann 50 ml Wasser gegeben, um eine Emulsion zu erhalten, die durch Zugabe von 50%iger Natronlauge basisch gemacht wird. Falls ein festes Produkt entsprechend der Formel III, bei der X und R die bereits angegebene Bedeutung haben, erhalten wird, wird das Produkt durch Filtration isoliert und falls erforderlich umkristallisiert. In anderen Fällen wird die Reaktionsmischung mit Äther extrahiert, die Ätherschicht wird von den schweren Schichten abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zu einem viskosen Öl konzentriert.

Zur Herstellung des Isocyanatdimeren der Formel IV werden 10 g des 2-Amino-1,3,4-thiadiazols der Formel III zu einer Lösung von Phosgen in Äthylacetat oder einem anderen

geeigneten Lösungsmittel gegeben. Diese Lösung erhält man, indem man 50 bis 100 ml des Lösungsmittels mit Phosgen bei Raumtemperatur sättigt und dann noch weitere 50 bis 100 ml Lösungsmittel zugibt. Man rührt die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur und spült dann mit Stickstoff oder Argon, um das nicht umgesetzte Phosgen zu entfernen. Wenn das Reaktionsprodukt IV, das Isocyanatdimer des entsprechend substituierten 1,3,4-Thiadiazols fest ist, wird es durch Filtration isoliert und dann getrocknet. Wenn das Produkt kein Feststoff ist, können die flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung abgetrieben werden, wobei ein viskoses oder glasartiges Produkt erhalten wird.

Zur Herstellung der Acetalharnstoffe werden die entsprechenden Isocyanatdimeren der Formel IV und eine äquivalente Menge an Methylaminoacetaldehyddimethylacetal unter Rückflußkühlung (5 bis 15 Minuten) in einem inerten Lösungsmittel, wie Äther, Benzol oder Toluol, zum Sieden erwärmt. Die Umsetzung verläuft unter Bildung eines Acetalharnstoffes der Formel V. Einige dieser Produkte können unmittelbar als Kristalle aus der Lösung erhalten werden, bei anderen ist zur Isolierung die Zugabe von Hexan zweckmäßig. Das Produkt der Formel V kann durch Waschen mit Äther oder Hexan oder durch Umkristallisieren aus Hexan/Benzol oder aus Äther/Benzol oder aus Äther/Chloroform/Benzol gereinigt werden. Einige Produkte oder Verbindungen, die der Formel V entsprechen, werden als Öle erhalten, die nicht gereinigt werden müssen.

2 2 3 1 7 8

¹¹
-15-

5.2.1981

AP C 07 D/223 178

(57 964 / 12)

Zur Herstellung der Verbindungen gemäß der Formel I wird ein entsprechender Acetalharnstoff der Formel V (etwa 3 bis 4 g) zu 150 bis 200 ml Wasser, das 1,5 bis 2 ml konzentrierte Salzsäure enthält, gegeben. Die Mischung wird heftig gerührt und unter Rückflußkühlung zum Sieden erwärmt. Die Hydrolyse wird durch Dünnschicht-Chromatographie (Aluminiumoxid-Äthylacetat) überwacht, bis sie vollständig verlaufen ist und ein Produkt entsprechend der Formel I entstanden ist. In manchen Fällen kristallisiert das Produkt unmittelbar durch Abkühlen der Reaktionsmischung aus. In anderen Fällen werden die Verbindungen der Formel I mit Chloroform extrahiert und durch Abtreiben des Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Die Verbindungen, die sich beim Konzentrieren verfestigen, können weiter gereinigt werden. In manchen Fällen können die Verbindungen aber auch als solche weiterverwendet werden. In anderen Fällen wird die Kristallisation durch Impfen der Ätherlösung beschleunigt. Die erhaltenen Kristalle können weiter gereinigt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird in den Beispielen noch näher erläutert.

Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Synthese von Verbindungen gemäß der Erfindung.

Synthese von 3-[5-(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon

a Herstellung von 2-Methoxypropionsäure

Ein Zweiliterkolben, der mit einem Blattrührer, Thermometer, Kühler und einer Einleitung von Stickstoff ausgerüstet war,

wurde mit 1 Liter von absolutem Methanol beschickt. Es wurden 23,0 g Natriummetall langsam zugegeben. Sobald sich das Metall vollständig aufgelöst hatte, wurde die Lösung abgekühlt und, beginnend mit einer Temperatur von 8°C, wurden 190 g (1,05 Mol) Äthyl-2-brompropionat tropfenweise im Verlauf von 55 Minuten zugegeben, wobei die Temperatur zum Schluß 2°C betrug. Die Lösung wurde 45 Minuten unter Rühren in einem Eisbad gekühlt, dann wurden 250 ml Wasser und 42 g Natriumhydroxidflocken zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für weitere 75 Minuten gerührt, wobei die Temperatur auf 20°C stieg. Die Reaktionsmischung wurde bei 90°C destilliert, um das Methanol zu entfernen. Dann wurde sie mit 85%iger Phosphorsäure angesäuert und zweimal mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die Extrakte wurden kombiniert und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und in einem Rotationsverdampfer bei 50°C konzentriert. Es wurden 81,1 g 2-Methoxypropionsäure als farblose Flüssigkeit erhalten.

b. Herstellung von 5-(1-Methoxyäthyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazol

In einen 150 ml Dreihalskolben, der mit einem Claisen-Aufsatz, einem Blattrührer, Thermometer, Zugabetrichter und einem Kühler ausgerüstet war, wurden 10,5 g (0,10 Mol) der wie vorstehend hergestellten 2-Methoxypropionsäure, 9,1 g (0,10 Mol) Thiosemicarbazid und 50 ml Dioxan gegeben. Die Aufschlämmung wurde auf 90°C erwärmt, und der Zugabetrichter wurde mit Phosphoroxychlorid (POCl_3) beschickt. Das POCl_3 (16,9 g, 0,11 Mol) wurde langsam im

Verlauf von 23 Minuten zugegeben, wobei die Temperatur bei 85-95°C gehalten wurde. Die erhaltene Mischung wurde 60 Minuten unter Rückflußkühlung zum Sieden erwärmt und wurde dann im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe von flüchtigen Anteilen befreit. Zu dem erhaltenen Rückstand wurden 75 ml Wasser gegeben, und es wurde noch so viel 50%ige Natriumlauge zugegeben, daß die Lösung ein pH von 10 hatte, wobei sich eine wäßrige Phase bildete. Die Mischung wurde in eine kontinuierliche Extraktionsvorrichtung gegeben und 150 Minuten mit Diäthyläther extrahiert.

Der Extrakt wurde über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, und es bildeten sich einige weiße Kristalle. Der Extrakt wurde in einem Rotationsverdampfer bei 70°C konzentriert, wobei 7,0 g eines weißen Feststoffes erhalten wurden. Die Extraktionsvorrichtung wurde erneut mit Diäthyläther beschickt und nach einer Extraktion von 16 Stunden wurde die Diäthylätherlösung in einem Rotationsverdampfer konzentriert, wobei weitere 6,3 g eines weißen Feststoffes erhalten wurden. Die weißen Feststoffteile wurden kombiniert und aus Äthanol/Chloroform umkristallisiert, wobei 86 g von schwach-gelben Kristallen von 5-(1-Methoxyäthyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazol erhalten wurden (Schmelzpunkt 155-159°C).

c. Herstellung von 5-(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isocyanat-Dimeren

Ein 500 ml Dreihalskolben, der mit einem magnetischen Rührer, Thermometer, Trockeneiskühler/Trockenrohr und einer Einlaßeinrichtung für Phosgen über einem kalibrierten Gasmesser ausgerüstet war, wurde mit 100 ml Äthylacetat, das

mit Phosgen bei 20°C gesättigt war (etwa 1,0 Mol Phosgen), beschickt. Es wurden weitere 100 ml Äthylacetat zugegeben. Dann wurden 7,9 g 5-(1-Methoxyäthyl)-2-amino-1,3,4-thiadiazol (hergestellt wie vorstehend angegeben) bei einer Temperatur von 0°C bis Raumtemperatur zugegeben, wobei eine ölartige Substanz entstand. Die erhaltene Mischung wurde 17 Stunden gerührt, und dann wurde die Flasche mit Argon gespült, bis kein COCl_2 mehr nachgewiesen werden konnte. Die Lösung wurde durch ein Whatman Nr. 42 Filtrierpapier filtriert, wobei eine trübe gelbe Lösung entstand, die in einem Rotationsverdampfer bei 70°C konzentriert wurde. Es wurden 8,4 g 5-(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isocyanat-Dimeres in Form eines gelben viskosen Öls erhalten.

d. Herstellung von 3-[5-(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-(2,2-dimethoxyäthyl)-harnstoff

Bei Umgebungstemperatur wurden 5,4 g (0,045 Mol) Methylaminoacetaldehyddimethylacetal langsam zu 50 ml einer Benzollösung gegeben, die 5,4 g (0,045 Mol) des wie zuvor hergestellten 5-(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isocyanat-Dimeren enthielt. Die erhaltene Lösung wurde 20 Minuten unter Rückflußkühlung zum Sieden erwärmt. Es wurde Hexan zugegeben, wobei ein Öl entstand. Die Mischung wurde in einem Rotationsverdampfer von flüchtigen Anteilen bei 70°C konzentriert. Dabei erhielt man 13,2 g eines trüben viskosen Öls, das in Diäthyläther gelöst und filtriert wurde. Die Diäthylätherlösung wurde in einem Rotationsverdampfer bei 70°C konzentriert. Dabei wurden 12,9 g 3-[5-(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-(2,2-dimethoxyäthyl)-harnstoff als rotes Öl erhalten.

e. Herstellung von 3- β -(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-4-hydroxy-2-imidazolidinon

Eine Lösung, die 5,4 g des 3- β -(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-(2,2-dimethoxyäthyl)-harnstoffs, der wie zuvor angegeben hergestellt worden war, in 150 ml Wasser und 1,5 ml konzentrierter Salzsäure enthielt, wurde 20 Minuten unter Rückflußkühlung zum Sieden erwärmt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und in einem Rotationsverdampfer bei 70°C konzentriert, wobei 2,9 g 3- β -(1-Methoxyäthyl)-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-4-hydroxy-2-imidazolidinon in Form eines gelben viskosen Öls erhalten wurden. Diese neue Verbindung hat folgende Eigenschaften:

IR-Spektren: C = O Bande bei 1720 cm⁻¹.

breite N-H Bande bei 3300 cm⁻¹

Kernmagnetische Resonanz: (CDCl₃)

6,62 δ (br. Singlett, 1H), 6,17 δ (Multiplett, 1H),

4,69 δ (Quartett, 1H), 3,90 δ (Multiplett, 5H),

3,50 δ (Multiplett, 5H), 3,32 δ (Singlett 5H),

2,91 δ (Singlett, 3H), 1,53 δ (Dublett, 3H).

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde ein rohes ölartiges Produkt erhalten, das aus Äther/Chloroform/Hexan Kristalle mit einem Schmelzpunkt 85-91°C ergab.

Beispiel 2

Synthese von 3[5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon

a. Herstellung von 2-(1-Methyläthoxy)propionsäure

In einen 500 ml Dreihalskolben, der mit einem magnetischen Rührer, Thermometer, Zugabetrichter, Kühler und einer Einlaßvorrichtung für Stickstoff ausgerüstet war, wurden 250 ml trockner Isopropylalkohol gegeben. Dann wurden 7,1 g (0,31 Mol) metallisches Natrium in kleinen Stücken zugegeben, und die Lösung wurde unter Rückflußkühlung erwärmt, um die Umsetzung zu beenden. Nach dem Kühlen auf 60°C wurden 54,3 g (0,30 Mol) Äthyl-2-brompropionat in 50 ml Isopropanol tropfenweise im Verlauf von 20 Minuten zugegeben, und dann wurde die Lösung 2 Stunden unter Rückflußkühlung erwärmt und über Nacht stehengelassen. Es wurden 150 ml Wasser und 13,0 g Natriumhydroxid in Form von Flocken zugegeben, und dann wurde die Mischung bei 90°C destilliert, anschließend in einem Eisbad gekühlt und auf ein pH von 2 mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die gebildete Ölphase wurde mit 150 ml Dichlormethan extrahiert, und der Extrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und von flüchtigen Anteilen in einem Rotationsverdampfer bei 70°C befreit. Es wurden 27,8 g 2-(1-Methyläthoxy)propionsäure in Form eines schwach-gelben viskosen Öls erhalten.

b. Herstellung von 5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-2-amino-1,3,4-thiadiazol

In einen 150 ml Dreihalskolben, der mit einem Claisen-Aufsatz, Blattrührer, Thermometer, Zugabetrichter und Kühler ausgerüstet war, wurden 7,9 g (0,060 Mol) der wie zuvor angegeben hergestellten 2-(1-Methyläthoxy)propionsäure, 5,5 g (0,060 Mol) Thiosemicarbazid und 50 ml Dioxan gegeben. Die Aufschlammung wurde auf 95°C erwärmt, und der Zugabetrichter wurde mit 10,1 g (0,066 Mol) Phosphoroxychlorid beschickt. Das Phosphoroxychlorid wurde langsam im Verlauf von 17 Minuten zugegeben, wobei die Temperatur bei 85-95°C gehalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde 24 Minuten unter Rückflußkühlung erwärmt, im Wasserstrahlvakuum von den flüchtigen Anteilen (HCl, POCl₃ und etwas Dioxan) befreit. Dem Rückstand wurden 50 ml Wasser und eine 50%ige Lösung von NaOH zugegeben, bis das pH der Lösung 10 betrug. Es wurde ein Zweiphasensystem gebildet, das in einen kontinuierlichen Extraktor gegeben wurde und dort mit Diäthyläther 17 Stunden extrahiert wurde. Der Extrakt wurde in einem Rotationsverdampfer bei 70°C konzentriert, wobei 10,2 g weiße Kristalle erhalten wurden, die in einem Minimum von Tetrachlorkohlenstoff/Äthanol umkristallisiert wurden, wobei weiße Plättchen erhalten wurden. Nach dem Filtrieren erhielt man 8,1 g 5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-2-amino-1,3,4-thiadiazol (Schmelzpunkt 120-145°C).

c. Herstellung von 5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isocyanat-Dimeren

In einen 200 ml Dreihalskolben, der mit einem magnetischen Rührer, Thermometer, Trockeneiskühler/Trockenrohr und einem Einlaß für Phosgen aus einem Tank über einen kalibrierten Rotometer ausgerüstet war, wurden 50 ml Äthylacetat gegeben, das mit Phosgen bei 20°C gesättigt war (etwa 0,5 Mol Phosgen). Es wurden weitere 100 ml Äthylacetat zugegeben und 8,1 g des wie zuvor hergestellten 5-[1-(1-Methyläthoxy)-äthyl]-2-amino-1,3,4-thiadiazol. Diese Zugabe erfolgte bei 0°C. Die erhaltene Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, und der Kolben wurde mit Argon gespült, bis kein Phosgen mehr nachgewiesen werden konnte. Die trübe Lösung wurde über ein Whatman Nr. 42 Filterpapier filtriert und ergab eine Lösung, die das 5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl-isocyanat-Dimere enthielt.

d. Herstellung von 3-[5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-(2,2-dimethoxyäthyl)-harnstoff

Es wurden 5,6 g (0,047 Mol) Methylaminoacetaldehyd-dimethylacetal tropfenweise zu der 150 ml Äthylacetatlösung gegeben, die 0,047 Mol 5-[1-(1-Methyläthoxy)-äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-ylisocyanat-Dimeres (hergestellt wie zuvor) enthielt, und die erhaltene Lösung wurde unter Rückflußkühlung erwärmt, dann gekühlt, und dann wurde die Lösung nach Zugabe von Hexan in einen Kühlschrank gegeben und in einem Rotationsverdampfer bei 70°C von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es wurden 14,0 g 3-[5-[1-(1-Methyl-

äthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-1-(2,2-dimethoxyäthyl)-harnstoff in Form eines orange farbenen Öls erhalten.

e. Herstellung von 3-[5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-4-hydroxy-2-imidazolidinon

Eine Mischung, die 4,2 g 3-[5-[1-(2-Methyläthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-(2,2-dimethoxyäthyl)-harnstoff (hergestellt wie zuvor), 150 ml Wasser und 1,5 ml konzentrierte Salzsäure enthielt, wurde unter Rückflußkühlung 15 Minuten erwärmt, dann gekühlt und zweimal mit 50 ml Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde über trockenem Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und von flüchtigen Anteilen in einem Rotationsverdampfer bei 70°C befreit. Es wurden 3,5 g eines gelben Öls erhalten, das in Diäthyläther gelöst wurde und mit Kristallen von Beispiel Ie angeimpft wurde. Nach dem Kristallisieren über Nacht hatten sich weiße Kristalle gebildet, die über einem Filter abfiltriert wurden und im Vakuumofen bei 80°C getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 1,6 g 3-[5-[1-(1-Methyläthoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-1-methyl-4-hydroxy-2-imidazolidinon. Die weißen Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 106-109°C.

Die Verbindungen der Formeln III und IV besitzen keine herbiciden Eigenschaften, wogegen die Verbindungen der Formel V herbicide Eigenschaften haben. Die Verbindungen der Formeln III, IV und V stellen aber wertvolle Zwischenprodukte für die Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I dar.

Die Verbindungen der Formel I sind besonders zur Unkrautbekämpfung geeignet, da sie für zahlreiche unerwünschte Pflanzen und Pflanzengruppen toxisch und gegenüber Nutzpflanzen nicht toxisch sind. Die erforderliche Menge des Herbicides hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, wie die Hartnäckigkeit der besonderen Unkrautart, dem Wetter, der Bodenart, der Anwendungsart und der Nutzpflanzen, die auf dem gleichen Boden wachsen. Unter günstigen Bedingungen können die neuen Herbicide schon bei Dosierungen von etwa 0,071 kg/Hektar ausreichend wirksam sein. In der Regel werden aber etwa 2,2 bis 11 kg oder mehr an aktiver Verbindung der Formel I pro Hektar benutzt, um eine gute Bekämpfung bei einem dichten Befall durch hartnäckige perennierende Unkräuter zu erhalten.

Unkräuter sind unerwünschte Pflanzen, die dort wachsen, wo sie nicht erwünscht sind; sie haben keinen wirtschaftlichen Nutzen und sie stören das Wachstum der Nutz- und Zierpflanzen. Unkräuter können in breitblättrige und grasartige Unkräuter unterteilt werden. Als Beispiele von Unkräutern, die durch herbicide Mengen der erfindungsgemäßen Verbindungen bekämpft werden können, gelten folgende Pflanzen, die mit ihrer englischen Bezeichnung angeführt werden: Field pennycress, ryegrass, goosegrass, chickweed, purslane, smartweed, knotweed, wild buckwheat, kochia, medic, corn cockle, ragweed, sow-thistle, croton, cuphia, dodder, fumitory, groundsel, hempnettle, knawel, spurge, spurry emex, jungle rice, pondweed, dogfennel, carpetweed, bedstraw, ducksalad, naiad, chestgrass, fall panicum, witchgrass, switchgrass, watergrass, teaweed, wild turnip and sprangletop; biennials, wie wild carrot, matricaria, wild

barley, campion, chamomile, burdock, mullein, roundleaved mallow, bull thistle, houndstongue, moth mullein und purple star thistle; oder perennials, wie white cockle, perennial ryegrass, quackgrass, Canada thistle, bindweed, Bermuda grass, sheep sorrel, curly dock, nutgrass, field chickweed, dandelion, campanula, field bindweed, Russian knapweed, mesquite, toadflax, yarrow, aster, gromwell, horsetail, ironweed, sesbania bulrush, cat-tail, wintercress, horsenettle, nutsedge, milkweed und sicklepod.

Die Herbicide nach der Erfindung können vor oder nach dem Keimen der Unkräuter angewandt werden. Bei einer Dosierung von etwa 11 kg/Hektar eignen sie sich besonders zur Bekämpfung der folgenden Unkräuter aus der Gruppe "gainst": Sida, Datura, Brassica, Sorghum, Sesbania, Ipomoea, Avena und Echinochola. Gegen folgende Pflanzenarten sind die Herbicide nach der Erfindung am meisten wirksam, besonders bei der Anwendung nach dem Keimen: Sida spinosa (L), Datura stramonium, Brassica kaber, Sorghum halepense, Sesbania spp., Ipomoea purpurea (L) (Roth), Avena fatua und Echinochola crusgalli.

Die am meisten bevorzugten Verbindungen der Formel I, bei denen R und R' Methylreste sind und X Sauerstoff ist, sind besonders wirksam gegen diese Unkrautarten und haben keine schädlichen Nebenwirkungen auf Nutz- oder Zierpflanzen bei der Anwendung vor oder nach dem Keimen, wobei Dosierungen von 2,2 bis 3,3 kg/Hektar in der Regel verwendet werden.

Bei der Beschreibung der Bekämpfung der Unkräuter wird unter dem "Berühren der Unkräuter" eine beliebige Arbeits-

weise zum Berühren der Unkräuter vor dem Keimen und/oder nach dem Keimens verstanden. Die Herbizide können dabei als Granulate der Verbindungen dem Boden vor dem Keimen einverleibt werden oder können als Lösungen der Verbindungen aufgebracht werden oder in jeder anderen bekannten Art für die Anwendung von Herbiciden. Unter der Bezeichnung "herbicid-wirksame Menge" wird diejenige Menge verstanden, die unter den gegebenen Umgebungsbedingungen die Unkräuter vernichtet oder so schwer schädigt, daß sie sich nicht mehr erholen können.

Für die praktische Verwendung als Herbizide werden die Verbindungen im allgemeinen herbiciden Formulierungen zugesetzt, die einen inerten Träger und das Herbizid in einer wirksamen Menge enthalten. Solche herbicide Formulierungen ermöglichen eine zweckmäßige Anwendung der aktiven Verbindungen an der von Unkraut befallenen Stelle in der gewünschten Dosierung. Diese Formulierungen können fest sein, wie staubförmige Formulierungen, Granulate oder benetzbare Pulver oder sie können flüssig sein, wie Lösungen, Aerosole oder emulgierbare Konzentrate.

In manchen Fällen sind die aktiven Verbindungen in üblichen organischen Lösungsmitteln, wie Kerosin oder Xylol ausreichend löslich, so daß sie direkt als Lösungen in diesen Lösungsmitteln verwendet werden können. Häufig können Lösungen von Herbiciden bei erniedrigtem Druck als Aerosole dispergiert werden. Die bevorzugten flüssigen herbiciden Formulierungen sind aber emulgierbare Konzentrate, die eine aktive Verbindung gemäß der Erfindung und als inerten Träger ein Lösungsmittel und einen Emulgator ent-

halten. Solche emulgierbare Konzentrate können mit Wasser und/oder Öl auf jede gewünschte Konzentration der aktiven Verbindung für die Anwendung durch Versprühen verdünnt werden. Als Emulgatoren werden in solchen Konzentraten meist nicht-ionische oder Mischungen von nicht-ionischen mit anionischen Emulgatoren verwendet. Bei Verwendung von einigen Emulgatorsystemen wird eine umgekehrte Emulsion (Wasser-in-Öl) erhalten, die direkt für die Bekämpfung von Unkräutern benutzt werden kann.

Durch das folgende Beispiel wird eine typische herbicide Formulierung gemäß der Erfindung näher erläutert, wobei die Mengen als Gewichtsangaben gemacht werden.

Beispiel 3

Staubförmige Zubereitung

Ausgangsstoffe:

Produkt von Beispiel 1	10
Pulverförmiges Talcum	90

Die vorstehenden Bestandteile werden in einer geeigneten mechanischen Zerkleinerungs- und Mischeinrichtung behandelt bis ein homogener, frei-fließender Staub der üblichen Teilchengröße für solche Zubereitungen erhalten wird. Dieser Staub ist für die direkte Anwendung am Ort des Befalls durch Unkräuter geeignet.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung können als Herbizide sowohl allein als auch in Mischung verwendet werden. Falls Mischungen benutzt werden, kann das Verhältnis von einer

Verbindung zur anderen im Bereich von 0,1 zu 100 schwanken.

In den herbiciden Formulierungen kann die Konzentration der Verbindungen nach der Erfindung in weiten Grenzen schwanken, wobei typische Formulierungen etwa 0,05 bis etwa 95 Gew.% der aktiven Verbindung gemäß der Erfindung hat. In den herbiciden Formulierungen können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch in Kombination mit anderen Pesticiden verwendet werden, z.B. mit Insecticiden, Nematociden und Fungiciden. Außerdem können diese Formulierungen übliche Zusätze enthalten, wie Stabilisatoren, Streckmittel, Desaktivatoren, Klebstoffe, Düngemittel, Aktivator und Synergisten.

Auch Kombinationen mit anderen Herbiciden und/oder Entlaubungsmitteln, Austrocknungsmitteln und Wachstumsregulatoren sind mit den Verbindungen gemäß der Erfindung möglich. Die anderen Materialien können etwa 5 bis etwa 95% der aktiven Substanz in der herbiciden Zusammensetzung ausmachen. Bei Verwendung solcher Kombinationen erhält man besonders herbicide Formulierungen, die häufig bessere Ergebnisse zeigen als die Verwendung von nur einem Herbicid.

Beispiele von anderen Herbiciden, Entlaubungsmitteln, Austrocknungsmitteln und Wachstumsregulatoren, die in Kombination mit den Verbindungen gemäß der Erfindung bei der Bekämpfung von Unkräutern verwendet werden können, sind: Chlorphenoxy-Herbicide, wie 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPB, 4-(2,4-DB), 2,4-DEB, 4-CPB, 4-CPA, 5-CPP, 2,4,5-TES, 3,4-DA und Silvex; Carbamat-Herbicide, wie IPC, CIPC, Swep, Barban, BCPC, CEPC, und CPPC; Thiocarbamat- und

Dithiocarbamat-Herbicide, wie CDEC, Metam-natrium, EPTC, Diallat, PEBC, Perbulat und Vernolat; substituierte Harnstoff-Herbicide, wie Norea, Siduron, Dichloralharnstoffe, Chloroxuron, Cycluron, Fenuron, Monuron, Monuron TCA, Diuron, Linuron, Monolinuron, Neburon, Buturon und Trimeturon; symmetrische Triazin-Herbicide, wie Simazin, Chlorazin, Desmetryn, Norazin, Ipazin, Prometryn, Atrazin, Trietazin, Simeton, Prometon, Propazin und Ametryn; Chloracetamid-Herbicide, wie alpha-Chlor-N,N-dimethylacetamid, CDEA, CDAA, alpha-Chlor-N-isopropylacetamid, 2-Chlor-N-isopropyl-acetanilid, 4-(Chloracetyl)morpholin, und 1-(Chloracetyl)piperidin; chlorierte aliphatische saure Herbicide, wie TCA, Dalapon, 2,3-Dichlorpropionsäure und 2,2,3-TPA; chlorierte Benzoessäure- und Phenyl-essigsäure-Herbicide, wie 2,3,6-TBA, 2,3,5,6-TBA, Dicamba, Tricamba, Amiben, Fenac, PBA, 2-Methoxy-3,6-dichlorphenyl-essigsäure, 3-Methoxy-2,6-dichlorphenylessigsäure, 2-Methoxy-3,5,6-trichlorphenylessigsäure, 2,5-Dichlor-3-nitrobenzoessäure, Dual und Metribuzin und ferner solche Verbindungen, wie Aminotriazol, Maleinsäurehydrazid, Phenylquecksilberacetat, Endothall, Biuret, technisches Chlordan, Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlorterephthalat, Diquat, Erbon, DNC, DNBP, Dichlobenil, DPA, Diphenamid, Dipropalin, Trifluralin, Solan, Dicryl, Merphos, DMPA, DSMA, MSMA, Kaliumazid, Acrolein, Benefin, Bensulfid, AMS, Bromacil, 2-(3,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3,5-dion, Bromoxynil, Cacodylsäure, CMA, CPMF, Cypromid, DCB, DCPA, Dichlon, Diphenatril, DT, DNAP, EXD, Ioxynil, Isocil, Kaliumcyanat, MAA, MAMA, MCPES, MCPPE, MH, Molinat, NPA, Paraquat, PCP, Picloram, DPA, PCA, Phrichlor, Seson, Terbacil, Terbutol, TCBA, LASSO, Planavin, Natriumtetraborat,

Kalziumcyanamid, DEF, Äthylcanthogendisulfid, Sindon, Sindon B und Propanil. Solche Herbizide können ebenfalls in den herbiciden Formulierungen gemäß der Erfindung in Form ihrer Salze, Ester, Amide oder anderer Derivate verwendet werden.

In den folgenden Beispielen wird die Verwendung der Verbindungen gemäß der Erfindung zur Unkrautbekämpfung in Form von herbiciden Zusammensetzungen erläutert.

Diese Prüfungen wurden in einem Laboratorium unter Laboratoriumsbedingungen und unter Benutzung von üblichen Laboratoriumsarbeitsweisen durchgeführt.

Beispiel 4

Bei Verwendung der Verbindung 3-[5-(1-Methoxy)äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon von Beispiel 1 bei einer Dosierung von 2,2 kg/Hektar wurden bei folgenden Unkräutern bei Anwendung nach dem Keimen nach 21 Tagen eine Vernichtung des Unkrauts oder eine schwere Schädigung, von der sich das Unkraut nicht mehr erholte, erreicht: *Sida spinosa*, *Sesbania* spp., *Echinochola crusgalli* (L), *Gossypium hirsutum* (L), *Avena fatua* (L), *Datura stramonium* (L), *Sorghum halepense* (L), *Ipomoea purpurea* (L) Roth, *Setaria glauca* (L) und *Brassica kaber* (L).

Vergleichsversuch

Bei Verwendung der Verbindung 3-[5-[2-(1-Methoxymethyl)-äthyl]-1,3,4-thiadiazol-2-yl]-4-hydroxy-1-methyl-2-imidazolidinon in ähnlicher Weise wie bei der Verbindung des

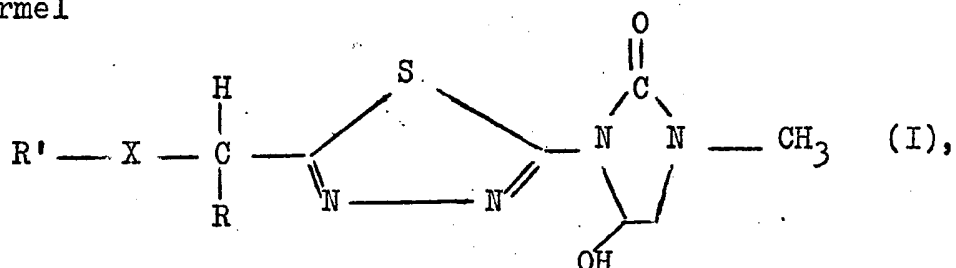
2 2 3 1 7 8

27
- 31 -

Beispiels 1 wurden bei den gleichen Unkräutern und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 festgestellt, daß die Unkräuter wuchsen und nicht vernichtet wurden.

Erfindungsanspruch

1. Herbizide Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie eine herbizid-wirksame Menge einer Verbindung der Formel



in der X Sauerstoff oder Schwefel ist,
R ein Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen, ein Alkynylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen oder ein Halogenalkylrest aus der Gruppe von Chlormethyl, Brommethyl, 2-Chloräthyl oder 2-Bromäthyl ist und R' ein Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen ist, und einen Träger enthält.

2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß X Schwefel ist.
3. Zusammensetzung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß R' ein Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen ist.
4. Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Methylrest ist.

2 2 3 1 7 8

24
- 5 -

AP C 07 D/223 178
(57 964 / 12)

5. Zusammensetzung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß R' ein Methylrest ist.
6. Zusammensetzung nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Methylrest ist.
7. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß X Sauerstoff ist.
8. Zusammensetzung nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R' ein Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen ist.
9. Zusammensetzung nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Methylrest ist.
10. Zusammensetzung nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R' ein Methylrest ist.
11. Zusammensetzung nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Chlormethyl-, Brommethyl-, 2-Chloräthyl- oder Bromäthylrest ist.
12. Zusammensetzung nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Alkinylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen ist.
13. Zusammensetzung nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Alkenylrest mit bis zu 3 Kohlenstoffatomen ist.
14. Zusammensetzung nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Alkylrest mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen ist.

2 2 3 1 7 8

³⁰
- 6 -

AP C 07 D/223 178
(57 964 / 12)

15. Zusammensetzung nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Methyl-, Äthyl- oder Isopropylrest ist.
16. Zusammensetzung nach Punkt 10, gekennzeichnet dadurch, daß R ein Methylrest ist.
17. Verfahren zum Bekämpfen von Unkräutern, gekennzeichnet dadurch, daß man die Unkräuter mit einer herbizid-wirksamen Menge einer Zusammensetzung nach Punkt 1 in Berührung bringt.