



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl. 3: A 01 N 35/10

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

**637 268**

⑳① Gesuchsnummer: 9289/78

⑳③ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑳② Anmeldungsdatum: 04.09.1978

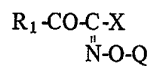
⑳④ Patent erteilt: 29.07.1983

⑳⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 29.07.1983

⑳⑦ Erfinder:  
Dr. Henry Martin, Allschwil

⑤④ **Mittel zum Schutz von Pflanzenkulturen.**

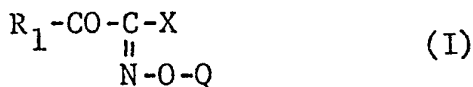
⑤⑦ Es wird ein Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen vor aggressiven Agrarchemikalien beschrieben, welches ein Oximderivat der Formel



mit der im Anspruch 1 gegebenen Definition für die Substituenten  $R_1$ , X und Q enthält. Es lassen sich wahlweise die Anbaufläche der Kulturpflanzen oder die Kulturpflanzen selbst bzw. Teile der Pflanze (Samen, Knollen, Stengelstücke etc.) im Sinne einer Beize mit solchen Mitteln behandeln.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Mittel zum Schützen von Kulturpflanzen von aggressiven Agrarchemikalien, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Oxim-Derivat der Formel I



worin

$R_1$  wahlweise einen Rest  $-\text{OR}_2$  bedeutet, worin  $R_2$  für eine aliphatische Gruppe mit maximal 8 C-Atomen oder araliphatische Gruppe mit maximal 15 C-Atomen oder eine cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit je maximal 10 C-Atomen steht, wobei als Substituenten der aromatischen Reste oder des cycloaliphatischen Restes Halogen,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ , Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogenalkyl in Frage kommen, einen Rest  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-R_4$  oder

einen Rest  $-\text{N}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$  bedeutet, worin  $R_3$  für Wasserstoff oder Niederalkyl steht und  $R_4$  Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit maximal 8 C-Atomen oder araliphatische Gruppe mit maximal 15 C-Atomen oder eine cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit je maximal 10 C-Atomen bedeutet, wobei als mögliche Substituenten der aromatischen Gruppen oder des cycloaliphatischen Restes Halogen,  $-\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ , Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogenalkyl in Frage kommen,

einen Rest  $-\text{N}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$  bedeutet, wobei  $R_3$  und  $R_4$  zusammen einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, der als mögliches weiteres Heteroatom noch Sauerstoff enthalten kann,

X Wasserstoff,  $-\text{CN}$ , Halogen, Niederalkyl, Niederalkanoyl,  $-\text{COOH}$ , einen Carbonsäureesterrest, einen Carbonsäureamidrest darstellt,

Q Wasserstoff,

niederer Alkyl, das durch Heteroatome unterbrochen oder durch Halogen oder Cyano substituiert sein kann, niederer Alkenyl oder Halogenalkenyl,

niederer Alkynyl,

gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

$\text{C}_3$ - $\text{C}_7$ Cycloalkyl,

niedere Alkancarbonsäureester-Gruppe,

niedere Alkancarbonsäurethioester-Gruppe,

niedere Alkancarbonsäureamid-Gruppe,

aliphatischer Acylrest,

araliphatischer, cycloaliphatischer oder gegebenenfalls

subst. aromatischer bzw. heterocyclischer Acylrest,

Alkylsulfonylrest,

Sulfonsäureamidrest,

ein Metallsalz,

ein quaterniertes Ammoniumsalz bedeutet,

zusammen mit einem Trägermaterial enthält.

2. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Oxim-Derivat der Formel I, worin

$R_1$  einen Rest  $-\text{N}(\text{R}_3)(\text{R}_4)$  bedeutet, bei dem  $R_3$  für Wasserstoff oder Niederalkyl steht und  $R_4$  Wasserstoff oder eine niederaliphatische Gruppe oder einen gegebenenfalls maximal dreimal durch Halogen,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ , Niederalkyl, Niederalkoxy,  $\text{CF}_3$  substituierten Phenylrest bedeutet,

X Wasserstoff,  $-\text{CN}$ , Niederalkyl, Acetyl,  $-\text{COO}$ -Niederalkyl,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONH}$ -Niederalkyl oder  $-\text{CON}(\text{Niederalkyl})_2$  bedeutet, und

Q Wasserstoff, niederer gegebenenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, niederer Alkenyl, niederer Alkynyl, eine Alkancarbonsäureniederalkylester-Gruppe mit

maximal insgesamt 7 C-Atomen, Acetamid, ein niederaliphatischer Acylrest, ein gegebenenfalls substituiertes Benzoylrest, ein 2-Furanoylrest, ein Alkali- oder Schwermetallsalz oder ein quaternäres Ammoniumsalz bedeutet, bei dem als Substituenten Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder Hydroxyäthyl in Frage kommen, enthält.

3. Mittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Oxim-Derivat der Formel I, worin

$R_1$  einen Rest  $-\text{NH}-R_4$  bedeutet, bei dem  $R_4$  Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe bedeutet, X die im Anspruch 2 genannte Bedeutung besitzt und Q Wasserstoff, niederer Alkyl, niederer Cyanalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -Alkenyl, Propargyl, Acetamid,  $-\text{CH}_2\text{COO}$ -Niederalkyl oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}$ -Niederalkyl darstellt, enthält.

4. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Oxim-Derivat der Formel I, worin

$R_1$  einen Rest  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-R_4$  bedeutet, bei dem  $R_4$  Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe darstellt und worin X und Q die im Anspruch 2 gegebene Bedeutung haben, enthält.

5. Mittel gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Oxim-Derivat der Formel I, worin Q die im Anspruch 3 genannte Bedeutung hat, enthält.

6. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Oxim-Derivat der Formel I, worin

$R_1$  einen Rest  $-\text{OR}_2$  darstellt, bei dem  $R_2$  für eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynyl-Gruppe mit maximal 6 C-Atomen steht und worin X und Q die im Patentanspruch 2 gegebene Bedeutung haben, enthält.

7. Mittel gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Oxim-Derivat der Formel I, worin Q die im Anspruch 3 gegebene Bedeutung hat, enthält.

8. Mittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Agrarchemikalie und ein Oxim-Derivat der Formel I zusammen mit einem Trägermaterial enthält.

9. Mittel gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es als Agrarchemikalie ein Herbizid enthält.

10. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Herbizid aus der Stoffklasse der 1,2,4-Triazine enthält.

11. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Herbizid aus der Stoffklasse der Chloracetanilide enthält.

12. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Herbizid aus der Stoffklasse der 4-(Phenoxy)-phenoxy-propionsäureester enthält.

13. Mittel gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Herbizid aus der Stoffklasse der 4-(Pyridyloxy)-phenoxy-propionsäureester enthält.

14. Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen vor aggressiven Agrarchemikalien, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäss Anspruch 1 auf Kulturpflanzen, Teile dieser Pflanzen oder Anbauflächen von Kulturpflanzen appliziert.

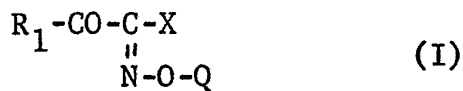
15. Verfahren gemäss Anspruch 14, wobei die Anbaufläche der Kulturpflanzen unabhängig vor oder nach Applikation der Agrarchemikalie mit einem Mittel gemäss Anspruch 1 behandelt wird.

16. Verfahren gemäss Anspruch 14, wobei die Anbaufläche der Kulturpflanzen gleichzeitig mit der Agrarchemikalie und einem Mittel gemäss Anspruch 1 behandelt wird.

17. Verfahren gemäss Anspruch 14, wobei die Kulturpflanzen oder Teile davon vor dem Anbau mit einem Mittel gemäss Anspruch 1 behandelt werden.

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, wobei das Vermehrungsgut von Kulturpflanzen behandelt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zum Schützen von Pflanzenkulturen, welches mindestens ein Oxim-Derivat der allgemeinen Formel I



worin

R<sub>1</sub> wahlweise

einen Rest -OR<sub>2</sub>, worin R<sub>2</sub> für eine aliphatische Gruppe mit maximal 8 C-Atomen oder araliphatische Gruppe mit maximal 15 C-Atomen oder eine cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit je maximal 10 C-Atomen steht, wobei als Substituenten der aromatischen Reste oder des cycloaliphatischen Restes Halogen, -CN, -NO<sub>2</sub>, Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogenalkyl in Frage kommen,

einen Rest -NH-CO-NH-R<sub>4</sub> oder

einen Rest -N(R<sub>3</sub>) (R<sub>4</sub>), worin R<sub>3</sub> für Wasserstoff oder Niederalkyl steht und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder eine aliphatische Gruppe mit maximal 8 C-Atomen oder araliphatische Gruppe mit maximal 15 C-Atomen oder eine cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit je maximal 10 C-Atomen bedeutet, wobei als mögliche Substituenten der aromatischen Gruppen oder des cycloaliphatischen Restes Halogen, -CN, -NO<sub>2</sub>, Niederalkyl, Niederalkoxy, Halogenalkyl in Frage kommen,

einen Rest -N(R<sub>3</sub>) (R<sub>4</sub>), wobei R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> zusammen einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, der als mögliches weiteres Heteroatom noch Sauerstoff enthalten kann,

X Wasserstoff, -CN, Halogen, Niederalkyl, Niederalkanoyl, -COOH, einen Carbonsäureesterrest, einen Carbonsäureamidrest,

Q Wasserstoff,

niederes Alkyl, das durch Heteroatome unterbrochen oder durch Halogen oder Cyano substituiert sein kann, niederes Alkenyl oder Halogenalkenyl, niederes Alkynyl,

gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl,

niedere Alkancarbonsäureester-Gruppe, niedere Alkancarbonsäurethioester-Gruppe,

niedere Alkancarbonsäureamid-Gruppe,

niedere Alkancarbonsäureamid-Gruppe,

aliphatischer Acylrest,

araliphatischer, cycloaliphatischer oder gegebenenfalls

subst. aromatischer bzw. heterocyclischer Acylrest,

Alkylsulfonylrest,

Sulfonsäureamidrest,

ein Metallsalz,

ein quaterniertes Ammoniumsalz

bedeuten, enthält, sowie ein Verfahren zum Schützen von Kulturpflanzen vor aggressiven Agrarchemikalien durch Verwendung solcher Mittel.

In der Formel I ist unter Halogen Fluor, Chlor, Brom oder Jod zu verstehen.

Carbonsäureester und -thioester sind Carbonsäureniederalkylester und -niederalkylthioester. Unter Acylresten sind Carbonsäurereste zu verstehen. Carbonsäureamide bedeuten neben -CONH<sub>2</sub> auch monoalkylsubstituierte oder symmetrisch oder unsymmetrisch dialkylsubstituierte Amide, wobei der Alkylgruppen Niederalkyl darstellen.

Der Ausdruck Alkyl allein oder als Teil eines Substituenten umfasst verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen; Niederalkyl allein oder als Teil eines Substituenten bedeutet C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert. Butyl, sowie die höheren Homologen Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl

samt ihren Isomeren. Sinngemäss enthalten Alkanoyle oder Cyanalkyle ein zusätzliches C-Atom. Entsprechend enthalten niedere Alkenyl- oder Alkynylgruppe maximal 4 C-Atome.

Der Begriff aliphatische Gruppe schliesst gesättigte (Alkyle) wie auch ungesättigte (Alkenyle, Alkadienyle, Alkynyle), halogensubstituierte, cyanosubstituierte und durch Sauerstoff unterbrochene Reste ein, die maximal 8 Kohlenstoffatome enthalten.

Der Begriff aromatische Gruppe umfasst Phenyl und Naphthyl.

Ein araliphatischer Rest umfasst ein gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiertes Phenyl oder Naphtyl, das über Niederalkyl oder Niederalkenyl an den Rest des Moleküls gebunden ist. Beispiele sind die Grundkörper Benzyl, Phenyläthyl, Phenylallyl sowie Homologe.

Der Begriff heterocyclischer Acylrest umfasst 5- oder 6gliedrige heterocyclische Carboxylverbindungen mit einem Ring-Heteroatom aus der Reihe N, O oder S. Beispiele seien die Radikale der Furancarbonsäure, Thiophencarbonsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure und anderer Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl. Cycloaliphatische Reste entsprechen diesen Ringsystemen, können daneben aber noch, je nach Möglichkeit, eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten.

Als Metallsalze sind Kationen der I. bis IV. Gruppen des Periodensystems sowie Schwermetallsalze zu verstehen. Beispiele sind Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, Cu, Fe, Mn, Co, Ni.

Quaternäre Ammoniumsalze enthalten als gleiche oder verschiedene Substituenten Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, Niederhydroxyalkyl, Benzyl, Amino, Diniederalkylamino, oder formen aus zwei Valenzen und dem N-Atom einen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring mit gegebenenfalls einem weiteren Heteroatom N, O oder S.

Oxime der Formel I eignen sich hervorragend, Kulturpflanzen wie Reis, Mais, Getreidearten (Kulturhirse, Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), vor dem Angriff von pflanzenaggressiven Agrarchemikalien, insbesondere von Herbiziden verschiedenster Stoffklassen zu schützen, sofern diese nicht oder nicht genügend selektiv wirken, also neben den bekämpfenden Unkräutern auch die Kulturpflanzen mehr oder weniger schädigen.

Als Gegenmittel oder Antidote sind schon verschiedene Stoffe vorgeschlagen worden, welche befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanze spezifisch zu antagonisieren, d. h. die Kulturpflanze zu schützen, ohne dabei die Herbizidwirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter merklich zu beeinflussen. Dabei kann ein solches Gegenmittel, auch Safener genannt, je nach seinen Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) oder vor der Saat in die Saatfurchen oder als Tankmischung für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen verwendet werden. Vorauflauf-Behandlung schliesst sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat (ppi = «pre plant incorporation») als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. So beschreibt die GB-PS 1 277 557 die Behandlung von Samen bzw. Sprosslingen von Weizen und Sorghum mit gewissen Oxamsäureestern und Amiden vor dem Angriff durch N-Methoxymethyl-2',6'-diäthyl-chloracetanilid (Alachlor). Andere Literaturstellen (DE-OS 1 952 910, 2 245 471, FR-PS 2 021 611) schlagen Gegenmittel zur Behandlung von Getreide, Mais- und Reis-Samen zum Schutz gegen den Angriff herbizider Thiocarbamate vor. In der DE-PS 1 576 676 und der US-PS 3 131 509 werden Hydroxy-amino-acetanilide und Hydantoine für den Schutz von Getreidesamen gegenüber Carbamaten wie IPC,

CIPC usw. vorgeschlagen. In der weiteren Entwicklung haben sich alle diese Präparate jedoch als ungenügend erwiesen.

Als Antidotes hervorzuheben sind solche Verbindungen der Formel I, worin

R<sub>1</sub> einen Rest -N(R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>) bedeutet, bei dem R<sub>3</sub> für Wasserstoff oder Niederalkyl steht und R<sub>4</sub> Wasserstoff oder eine niederaliphatische Gruppe oder einen gegebenenfalls maximal dreimal durch Halogen, -CN, NO<sub>2</sub>, Niederalkyl, Niederalkoxy, CF<sub>3</sub> substituierten Phenylrest bedeutet,

X Wasserstoff, -CN, Niederalkyl, Acetyl, -COO-Niederalkyl, -COONH<sub>2</sub>, -COONH-Niederalkyl oder -COON-(Niederalkyl)<sub>2</sub> bedeutet, und

Q Wasserstoff, niederes gegebenfalls durch Halogen oder Cyano substituiertes Alkyl, niederes Alkenyl, niederes Alkyl, eine Alkancarbonsäureniederalkylester-Gruppe mit maximal insgesamt 7 C-Atomen, Acetamid (-CH<sub>2</sub>-CONH<sub>2</sub>), ein niederaliphatischer Acylrest, ein gegebenfalls substituiertes Benzoylrest, ein 2-Furanoylrest, ein Alkali- oder Schwermetallsalz oder ein quaternäres Ammoniumsalz bedeutet, bei dem als Substituenten Wasserstoff, Niederalkyl, Benzyl oder Hydroxyäthyl in Frage kommen. Diese Stoffgruppe soll Verbindungsgruppe Ia genannt werden.

Innerhalb der Verbindungsgruppe Ia sind solche Verbindungen als Antidotes wichtig, worin

R<sub>1</sub> einen Rest -NH-R<sub>4</sub> bedeutet, bei dem R<sub>4</sub> Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe bedeutet, X die für Ia genannte Bedeutung besitzt und Q Wasserstoff, niederes Alkyl, niederes Cyanalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl, Propargyl, Adetamid, -CH<sub>2</sub>COO-Niederalkyl oder -CH(CH<sub>3</sub>)COO-Niederalkyl darstellt. Diese Untergruppe soll Verbindungsgruppe Ib genannt werden.

Eine andere wegen ihrer Antidote-Wirkung bevorzugte Verbindungsgruppe ist jene, worin

R<sub>1</sub> einen Rest -NH-CO-NH-R<sub>4</sub> bedeutet, bei dem R<sub>4</sub> Wasserstoff oder eine Niederalkylgruppe darstellt und worin X und Q die für Verbindungsgruppe Ia gegebene Bedeutung haben. Dieser Wirkstofftyp soll Verbindungsgruppe Ic genannt werden. Sofern Q innerhalb dieser Gruppe die für Verbindungsgruppe Ib genannte Bedeutung hat, soll dieser Wirkstofftyp Verbindungsgruppe Id genannt werden.

Eine weitere wegen ihrer Antidote-Wirkung bevorzugte Verbindungsgruppe ist jene, worin

R<sub>1</sub> einen Rest -OR<sub>2</sub> darstellt, bei dem R<sub>2</sub> für eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkyl-Gruppe mit maximal 6 C-Atomen steht und worin X und Q die für Verbindungsgruppe Ia gegebene Bedeutung haben. Dieser Wirkstofftyp soll Verbindungsgruppe Ie genannt werden. Sofern Q innerhalb dieser Gruppe die für Ib genannte Bedeutung hat, soll dieser Wirkstofftyp Verbindungsgruppe If genannt werden.

Überraschenderweise besitzen Oxime der Formel I die Eigenschaft, Kulturpflanzen vor dem Angriff pflanzenaggressiver Agrarchemikalien zu schützen, insbesondere vor Herbiziden der verschiedensten Stoffklassen, darunter 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazinon, Phenylharnstoffderivaten, Carbamaten, Thiolcarbamaten, Phenoxyessigsäureestern, Phenoxypropionsäureestern, Halogenacetaniliden, Halogenphenoxyessigsäureestern, subst. Phenoxyphenoxyessigsäureestern und -propionsäureestern, subst. Pyridinophenoxyessigsäureestern und -propionsäureestern, Benzoesäurederivaten usw., sofern diese nicht oder ungenügend kulturentolerant sind.

Ein Mittel, welches solches Gegenmittel oder Antidote der Formel I enthält, kann je nach Anwendungszweck zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung des Samens oder der Stecklinge) eingesetzt oder vor oder

nach der Saat in den Erdboden gegeben werden oder aber für sich allein oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Die Behandlung der Pflanze oder des Saatgutes mit dem das Antidote enthaltenden Mittel kann daher grundsätzlich unabhängig vom Zeitpunkt der Applikation der phytotoxischen Chemikalie erfolgen. Sie kann jedoch auch gleichzeitig durchgeführt werden (Tankmischung). Vorauflauf-Behandlung schliesst sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat (ppi = «pre plant incorporation») als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

Die Aufwandmengen des Antidotes im Verhältnis zum Herbizid richten sich weitgehend nach der Anwendungsart. Sofern eine Feldbehandlung vorgenommen wird, verhalten sich die Mengen von Antidote der Formel I zu phytotoxischer Chemikalie wie 1:100 bis 5:1, bevorzugt 1:20 bis 1:1. Bei Samenbeizung und ähnlichen gezielten Schutzmassnahmen werden jedoch weit geringere Mengen Antidote im Vergleich mit den z. B. später pro Hektar Anbaufläche verwendeten Herbizidmengen benötigt (z. B. ca. 1:3000 bis 1:1000). In der Regel stehen protektive Massnahmen wie Samenbeizung mit einem das Antidote der Formel I enthaltenden Mittel und mögliche spätere Feldbehandlung mit Agrarchemikalien nur in losem Zusammenhang. Vorbehandeltes Saat- und Pflanzengut kann später in Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwirtschaft mit unterschiedlichen Chemikalien in Berührung kommen.

Die Erfindung bezieht sich daher auf kulturpflanzenprotektive Mittel, die als Wirkstoff lediglich ein Antidote der Formel I zusammen mit üblichen Trägerstoffen enthalten, wie auch auf solche Mittel, welche zusätzlich mit jener Agrarchemikalie gemischt sind, vor deren Einfluss die Kulturpflanze geschützt werden soll, z. B. mit einem Herbizid.

Kulturpflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung alle Pflanzen, die in irgendeiner Form Ertragsstoffe produzieren (Samen, Wurzeln, Stengel, Knollen, Blätter, Blüten, Inhaltsstoffe wie Öle, Zucker, Stärke, Eiweiss usw.) und zu diesem Zweck angebaut und gehegt werden. Zu diesen Pflanzen gehören beispielsweise sämtliche Getreidearten, Mais, Reis, Edelhirse, Soja, Bohnen, Erbsen, Kartoffeln, Gemüse, Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr, Erdnüsse, Tabak, Hopfen, dann jedoch auch Zierpflanzen, Obstbäume sowie Bananen-, Kakao- und Naturkautschuk-Gewächse. Diese Aufzählung stellt keine Limitierung dar. Grundsätzlich lässt sich ein Antidote überall dort einsetzen, wo eine Kulturpflanze vor der Phytotoxizität einer Chemikalie geschützt werden soll.

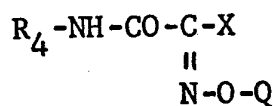
Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor aggressiven (phytotoxischen) Agrarchemikalien, indem ein Mittel, welches als Antidote ein Oximderivat der Formel I enthält, wahlweise vor oder nach Applikation der Agrarchemikalie oder auch gleichzeitig mit der Agrarchemikalie angewendet wird.

Das Verfahren erstreckt sich auch auf das Vermehrungsgut solcher Kulturpflanzen. Unter dem Begriff «Vermehrungsgut» sind alle generativen Pflanzenteile zu verstehen, die zur Vermehrung der Kulturpflanze eingesetzt werden können. Dazu zählen Samenkörner (Saatgut im engeren Sinne), Wurzeln, Früchte, Knollen, Rhizome, Stengelteile, Zweige (Stecklinge) und andere Pflanzenteile. Es zählen aber auch angekeimte Pflanzen und Jungpflanzen dazu, die nach der Ankeimung oder dem Auflaufen weiterverpflanzt werden sollen. Solche Jungpflanzen lassen sich durch eine vollständige oder partielle Tauchbehandlung vor dem Weiterverpflanzen gezielt schützen.



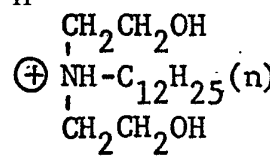


Verb. Nr.	X	Q	Physikalische Konstante
24	-CN	$\oplus \text{NH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	Smp. 133-134°
25	-CN	$\text{CH}_3$	Smp. 171°
26	-CN	$\text{C}_2\text{H}_5$	Smp. 126°
27	-CN	$\text{C}_3\text{H}_7(\text{iso})$	viscos
28	-CN	2-Furanoyl	Smp. 200° (Zers.)
29	-CN	$-\text{COCH}_3$	Smp. 141-143°
30	-CN	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\   \\ \oplus \text{HN-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n}) \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	Öl
31	-CN	$\oplus \text{NH}_3\text{-sek. C}_4\text{H}_9$	Smp. 91-97°
32	-CN	$\oplus \text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$	Smp. 145-147°
33	-CN	$\frac{1}{2} \oplus \text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{NH}_2 \oplus$	Smp. 240° (Zers.)
34	-CN	$\begin{array}{c} \oplus \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-N-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n}) \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	Wachs
35	-CN	$\oplus \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH})_2$	Öl
36	-CN	$\oplus \text{HN}(\text{CH}_3)_3$	Smp. 138-142°

sowie folgende der Formel

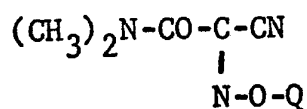


Verb. Nr.	R <sub>4</sub>	X	Q	Physikalische Konstante
37	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	-CN	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
38	$\text{H}_5\text{C}_2\text{NH-CO-}$	-CN	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
39	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH-CO-}$	-CN	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
40	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	-CN	$-\text{CH}_2\text{-CONH}_2$	Öl
41	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	-CN	$-\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$	Öl
42	$\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-CO-}$	-CN	$-\text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$	Öl
43	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	-CN	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$	viscos
44	$\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-CO-}$	-CN	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-COOC}_2\text{H}_5$	viscos
45	$\text{H}_5\text{C}_6\text{-NH-CO-}$	-CN	$-\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$	Öl
46	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	Cl	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
47	$\text{H}_3\text{C-NH-CO-}$	Cl	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
48	$\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-CO-}$	Cl	$-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	viscos
49	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	Cl	$-\text{CH}_2\text{-COOCH}_3$	Öl
50	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	Cl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_7(\text{iso})$	Öl
51	$\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-CO-}$	Cl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	Öl
52	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	$-\text{COCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
53	$\text{nH}_9\text{C}_4\text{-NH-CO-}$	$-\text{COCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
54	$\text{H}_3\text{C-NH-CO-}$	$-\text{COCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CN}$	Öl
55	$\text{H}_2\text{N-CO-}$	$-\text{COCH}_3$	$-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	Öl

Verb. Nr.	R <sub>4</sub>	X	Q	Physikalische Konstante
56	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -NH-CO-	-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
57	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -NH-CO-	-COCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
58	H <sub>3</sub> C-NH-CO-	-COCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	Öl
59	H <sub>2</sub> N-CO-	-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	Öl
60	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ H <sub>3</sub> NCH <sub>3</sub>	Smp. 176° (Zers.)
61	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ NH <sub>4</sub>	Smp. 209° (Zers.)
62	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Smp. 125-126°
63	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ H <sub>2</sub> N 	Smp. 160-165°
64	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	Na <sup>⊕</sup>	Smp. 250° (Zers.)
65	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	H	Smp. 210-212°
66	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	½ Zn <sup>++</sup>	Smp. 200° (Zers.)
67	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	½ Co <sup>++</sup>	Smp. > 300° (Zers.)
68	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	2-Furanoyl	Smp. 198° (Zers.)
69	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	½ Fe <sup>++</sup>	Smp. > 300° (Zers.)
70	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	-CH <sub>2</sub> -C≡CH	Smp. 176-181°
71	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	Smp. 110-113°
72	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ NH <sub>3</sub> -sek.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Smp. 149°
73	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Smp. 125-128°
75	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Smp. 171-172°
74	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH) <sub>2</sub>	Smp. 136-138°
76	H <sub>2</sub> N-CO-	CN	⊕ NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Smp. 160° (Zers.)
77	H <sub>2</sub> N-CO-	COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
78	H <sub>3</sub> C-NH-CO	COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	Öl
79	H <sub>3</sub> C-NH-CO	COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
80	H <sub>3</sub> C-NH-CO	COOCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	Öl
81	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> -NHCO	COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
82	H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> NH-CO	COOCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
83	H <sub>2</sub> N-CO	CN	½ Mn <sup>++</sup>	Smp. > 300°
84	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> NH-CO	CN	H	Smp. 166-168°
85	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> NH-CO	CN	CH <sub>3</sub>	Smp. 162°
86	Cyclopropyl	CN	½ Cu <sup>++</sup>	Smp. 149,5° (Zers.)
87	Cyclopropyl	CN	½ Co <sup>++</sup>	Smp. > 300° (Zers.)
88	Cyclohexyl	CN	H	Smp. 202°
89	CH <sub>3</sub>	CN	⊕ H <sub>2</sub> N 	Smp. 121-123°
90	CH <sub>3</sub>	CN	⊕ H <sub>3</sub> N-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	fest
91	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN	H	Smp. 125-126,5°
92	CH <sub>3</sub>	CN	2-Furanoyl	Smp. 187° (Zers.)
93	CH <sub>3</sub>	CN	-CH <sub>2</sub> CN	Smp. 91-93°
94	Cyclopropyl	CN	H	Smp. 181°
95	CH <sub>3</sub>	CN	⊕ NH-C  (n)	Öl
96	CH <sub>3</sub>	CN	⊕ NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	Smp. 92-93°
97	CH <sub>3</sub>	CN	⊕ NH <sub>3</sub> -sek.C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Smp. 146-148°
99	CH <sub>3</sub>	CN	⊕ NH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	Smp. 175°
98	CH <sub>3</sub>	CN	⊕ NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Smp. 75-78°

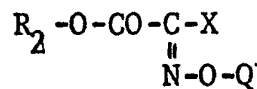
Verb. Nr.	R <sub>4</sub>	X	Q	Physikalische Konstante
100	CH <sub>3</sub>	CN	-CO-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (3,4)	Smp. 167-168°
101	2-H <sub>3</sub> CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	CN	H	Smp. 166-168°
102	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	H	H	Smp. 181,5°
103	3,4(Cl <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	Smp. 167°
104	3,5(Cl <sub>2</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	Smp. 196°
105	3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	Smp. 137°
106	4-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	Smp. 171°
107	4-Cl,3-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	Smp. 178°
108	2-CH <sub>3</sub> ,4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	H	H	Smp. 170-174°
109	3-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	Smp. 146-150°
110	3-(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	H	H	Smp. 125-129°

sowie folgende Verbindungen der Formel



Verb. Nr.	Q	Physikalische Konstante
111	H	Smp. 225° (Zers.)
112	½ Cu <sup>++</sup>	Smp. 210° (Zers.)
113	½ Co <sup>++</sup>	Smp. > 330° (Zers.)
114	½ Mn <sup>++</sup>	Smp. 280° (Zers.)
115	⊕ NH <sub>3</sub> -sek. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Smp. 112°
116	⊕ NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	Öl
117	⊕ NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Öl
118	⊕ NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	Öl

sowie folgende der Formel



Verb. Nr.	R <sub>2</sub>	X	Q	Physikalische Konstante
119	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CN	H	Smp. 133-136°
120	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Smp. 81-83°
121	CH <sub>3</sub>	-CN	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	Öl
122	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	Öl
123	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CN	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
124	CH <sub>3</sub>	-CN	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
125	CH <sub>3</sub>	-CN	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	viscos
126	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CN	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	Öl
127	Cyclopropyl	-CN	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
128	CH <sub>3</sub>	Cl	-CH <sub>2</sub> CN	viscos
129	CH <sub>3</sub>	Cl	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	viscos
130	Cyclopropyl	Cl	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
131	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	-CH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	viscos
132	CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
133	CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	Öl
134	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-COCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
135	CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	Öl
136	CH <sub>3</sub>	-CO-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CN	Öl
137	CH <sub>3</sub>	-CO-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	viscos
138	CH <sub>3</sub>	-CO-OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	Öl
139	CH <sub>3</sub>	-CO-OCH <sub>3</sub>	-CH(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	Öl
140	CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>3</sub>	H	Öl



Saatgut, wobei man je nach Methodik, die auch den Zusatz anderer Wirkstoffe oder Mikronährstoffe ermöglicht, von den angegebenen Grenzkonzentrationen nach oben oder unten abweichen kann (Wiederholungsbeize).

## 2. Applikation aus Tankmischung

Eine flüssige Aufarbeitung eines Gemisches von Gegenmittel und Herbizid (gegenseitiges Mengenverhältnis zwischen 1:20 und 5:1) wird verwendet, wobei die Aufwandmenge an Herbizid 0,1 bis 6 kg pro Hektar beträgt. Solche Tankmischung wird vorzugsweise vor oder unmittelbar nach der Aussaat appliziert oder 5–10 cm tief in den noch nicht besäten Boden eingearbeitet.

## 3. Applikation in die Saatsfurche

Das erfindungsgemäße Mittel wird als Emulsionskonzentrat, Spritzpulver oder als Granulat in die offene besäte Saatsfurche eingebracht und hierauf wird nach dem Decken der Saatsfurche in normaler Weise das Herbizid im Voraufverfahren appliziert.

Prinzipiell kann das erfindungsgemäße Mittel also vor, zusammen mit oder nach dem Pestizid appliziert werden, und seine Anwendung kann auf die Samen oder auf das Feld vor oder nach dem Säen oder in gewissen Fällen auch nach dem Auflaufen der Saat erfolgen.

## 4. Kontrollierte Wirkstoffabgabe

Der Wirkstoff wird in Lösung auf mineralische Granulatträger oder polymerisierte Granulate (Harnstoff/Formaldehyd) aufgezogen und trocken gelassen. Gegebenenfalls kann ein Überzug aufgebracht werden (Umhüllungsgranulate) der es erlaubt, den Wirkstoff über einen bestimmten Zeitraum dosiert abzugeben.

Selbstverständlich können auch alle sonstigen Methoden der Wirkstoffapplikation angewendet werden. Dafür werden im folgenden Beispiele gegeben.

Die Verbindungen der Formel I werden zusammen mit geeigneten Trägern und gegebenenfalls anderen Zuschlagstoffen verwendet. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen wie z. B. natürlichen oder regenerierten mineralischen Stoffen, Lösungs-, Dispergier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln.

Der Gehalt an Wirkstoff in handelsfähigen Mitteln liegt zwischen 0,1 bis 90%.

Zur Applikation können die Verbindungen der Formel I in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen (wobei die Gewichtsprozentangaben in Klammern vorteilhafte Mengen an Wirkstoff darstellen):

### Feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel und Streumittel (bis zu 10%) Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate, Pellets (Körner 1 bis 80%);

### Flüssige Aufarbeitungsformen:

#### a) in Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:

Spritzpulver (wetable powders) und Pasten (25–90% in der Handelspackung,  
0,01 bis 15% in gebrauchsfertiger Lösung);  
Emulsions- und Lösungskonzentrate (10 bis 50%;  
0,01 bis 15% in gebrauchsfertige Lösung);

#### b) Lösungen (0,1 bis 20%); Aerosole.

Die Wirkstoffe der Formel I vorliegender Erfindung können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

10

### Granulate:

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile Wirkstoff  
5 0,25 Teile Epichlorhydrin,  
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,  
3,50 Teile Polyäthylenglykol  
91 Teile Kaolin (Korngröße 0,3–0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und mit 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht, und anschliessend wird das Aceton im Vakuum verdampft.

### 15 Spritzpulver:

Zur Herstellung eines a) 70%igen und b) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 70 Teile Wirkstoff,  
5 Teile Natriumdibutylnaphtylsulfonat,  
20 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,  
10 Teile Kaolin,  
12 Teile Champagne-Kreide;  
b) 10 Teile Wirkstoff,  
25 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,  
5 Teile Naphthalinsulfonsäure/Formaldehyd-Kondensat,  
82 Teile Kaolin;

Die Wirkstoffe werden in geeigneten Mischern mit den Zuschlagstoffen innig vermischt und auf entsprechenden Mühlen und Walzen vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit, die sich mit Wasser zu Suspensionen der gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

### 35 Emulgierbare Konzentrate:

Zur Herstellung eines 25%igen emulgierbaren Konzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- 25 Teile Wirkstoff,  
40 2,5 Teile epoxydiertes Pflanzenöl,  
10 Teile eines Alkylarylsulfonat/Fettalkoholpolyglykoläther-Gemisches,  
5 Teile Dimethylformamid,  
57,5 Teile Xylol.

45 Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen der gewünschten Konzentration hergestellt werden.

### Vorauflauf-Antidote-Test in Nährlösung

50 Es wird eine Hewitt-Nährlösung hergestellt, die die nachstehend angegebene Menge Herbizid sowie 10 ppm des zu prüfenden Antidotes enthält.

Man verwendet Kultursamen, der in der angegebenen Prüfkonzentration von dem eingesetzten Herbizid erwartungsgemäss geschädigt werden sollte und sät ihn in gekörntes Zonolith (= expandiertes Vermukulit), das sich in einem an der Unterseite durchlöcherten Plastik-Blumentopf (oberer Ø 6 cm) befindet. Dieser wird in einen zweiten durchsichtigen Plastik-Blumentopf (oberer Ø 7 cm) gestellt, in dem sich ca. 50 ml der mit Herbizid und Antidote vorbereiteten Nährlösung befinden, die nunmehr kapillar im Füllmaterial des kleineren Topfes aufsteigt und Samen und keimende Pflanze benetzt. Täglich wird der Flüssigkeitsverlust mit reiner Hewitt-Nährlösung auf 50 ml ergänzt. 3 Wochen nach Testbeginn wird nach einer linearen Skala von 1 bis 9 ausgewertet, wobei 1 totale Pflanzenschädigung und 9 unbeeinträchtigter Gesundheitszustand bedeuten. Die parallel angewandte Kontroll-Lösung enthält keinen Antidote-Zusatz.

Man verwendet:

1. 4 ppm Prometryn = 2,4-bis(Isopropylamino)-6-methylthio-s-triazin in Sorghum-Hirse der Sorte «Funk G-522».
2. 4 ppm 4-Äthylamino-6-tert.butylamino-2-chlor-s-triazin in Weizen der Sorte «Farnese».
3. 4 ppm  $\alpha$ -[4-(p-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäure-n-butoxyäthylester in Gerste der Sorte «Marzuka».
4. 5 ppm Metolachlor = N-(1-Methyl-2-methoxy-äthyl)-N-chloracetyl-2-äthyl-6-methylanilin in Sorghum-Hirse der Sorte «Funk G-522».
5. 1 ppm 2-Methoxy-4,6-( $\gamma$ -methoxy-propylamino)-s-triazin in Zuckerrüben der Sorte «Kleinwanzleben».

Verbindungen der Formel I erzielen bei diesen Versuchen gute Antidote-Wirkung.

#### Nachauflauf-Antidote-Test in Nährlösung

##### Allgemeine Methodik:

Man füllt kleine Plastik-Blumentöpfe (oberer  $\varnothing$  6 cm), die an der Unterseite durchlöchert sind, mit gekörntem Zonolith und sät den Kultursamen ein. Dann wird der Topf in einen zweiten durchsichtigen Plastik-Blumentopf (oberer  $\varnothing$  7 cm) gestellt, in dem sich 50 ml Wasser befinden, das kapillar aufsteigt und den Samen benetzt. Ab 5. Tag wird der laufende Wasserverlust mit Hewitt-Nährlösung ausgeglichen. Ab 15. Tag, wenn sich die Kulturpflanze im 1/2- bis 2-Blattstadium befindet, wird in die wieder auf 50 ml ergänzte Nährlösung wahlweise.

- a) 10 ppm des zu prüfenden Antidotes + die unten angegebene Menge Herbizid
- b) 1 ppm des zu prüfenden Antidotes + die unten angegebene Menge Herbizid

zugegeben. Ab 16. Tag wird der Flüssigkeitsverlust wieder durch reine Hewitt-Nährlösung ausgeglichen. Während der gesamten Testdauer beträgt die Temperatur 20–23 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60–70%. 3 Wochen nach Zugabe des Herbizids und des Antidotes erfolgt die Auswertung nach einer linearen Skala von 1 bis 9, wobei 1 totale Pflanzenschädigung und 9 unbeeinträchtigter Gesundheitszustand bedeuten.

##### Testvarianten:

1. 15 ppm  $\alpha$ -[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-propargylthioester in Weizen der Sorte «Zenith».
  2. 4 ppm 4-Äthylamino-6-tert.butylamino-2-chlor-s-triazin in Weizen der Sorte «Zenith».
  3. 2 ppm  $\alpha$ -[4-(p-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäure-n-butoxyäthylester in Mais der Sorte «Orla».
  4. 8 ppm  $\alpha$ -[4-(p-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäure-n-butoxyäthylester in Sorghum-Hirse der Sorte «Funk G-522».
  5. 4 ppm Prometryn = 2,4-bis(Isopropylamino)-6-methylthio-s-triazin in Sorghum-Hirse der Sorte «Funk G-522».
  6. 8 ppm  $\alpha$ -[4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäuremethylester in Weizen der Sorte «Zenith».
- Verbindungen der Formel I erzielen bei diesen Versuchen gute Antidote-Wirkung, beispielsweise Verbindung Nr. 1.

##### 20 Antidote Test Samenquellung (Seed Soaking)

Reissamen der Sorte IR 8 werden während 48 Stunden mit Lösungen der Testsubstanzen von 10 oder 100 ppm getränkt. Anschliessend werden die Samen etwa 2 Stunden trocknen gelassen, bis sie nicht mehr kleben. Rechteckige Plastiktöpfe (8 × 8 cm, 10 cm Höhe) werden bis 2 cm unter den Rand mit sandigem Lehm gefüllt. 4 g Samen werden pro Topf gesät und nur ganz schwach gedeckt (etwa Durchmesser des Samenkorns). Die Erde wird in einem feuchten (nicht sumpfigen) Zustand gehalten. Dann werden wahlweise das Herbizid N-(1-Methyl-2-methoxyäthyl)-N-chloracetyl-2-äthyl-6-methylanilin oder N-Propoxyäthyl-N-chloracetyl-2,6-diäthylanilin in verdünnter Lösung und in einer Menge appliziert, die umgerechnet 1,5 kg AS/ha entspricht. 18 Tage nach dem Verpflanzen wird nach einer linearen Skala von 1 bis 9 ausgewertet, wobei 1 totale Pflanzenschädigung und 9 unbeeinträchtigter Gesundheitszustand bedeuten.

Verbindungen der Formel I zeigen in diesem Versuch gute Antidote-Wirkung.