



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 127/19
C 07 C 149/437
A 01 N 47/30



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

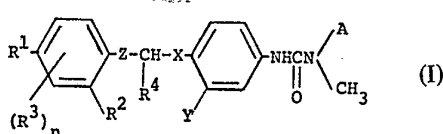
⑪

636 853

②① Gesuchsnummer:	6997/78	⑦③ Inhaber:	Sumitomo Chemical Company, Limited, Osaka-shi/Osaka (JP)
②② Anmeldungsdatum:	27.06.1978		
③③ Priorität(en):	28.06.1977 JP 52-77400 22.07.1977 JP 52-88742 28.02.1978 JP 53-23026 10.03.1978 JP 53-27926	⑦② Erfinder:	Ichiki Takemoto, Toyonaka/Osaka (JP) Seizo Sumida, Nishinomiya/Hyogo (JP) Ryo Yoshida, Kawani-shi/Hyogo (JP) Katsuzo Kamoshita, Toyono-gun/Osaka (JP)
②④ Patent erteilt:	30.06.1983		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.06.1983	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ N'-Phenyl-N-methylharnstoffderivate, Verfahren zur Herstellung und Verwendung derselben.

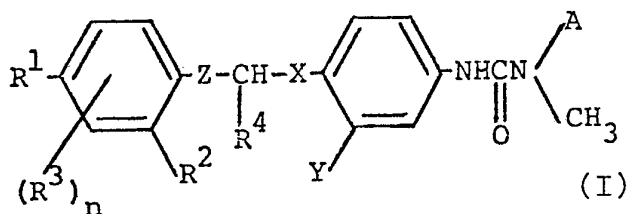
⑤⑦ Die neuen N'-Phenyl-N-methylharnstoffe entsprechen der Formel:



worin R¹, R², R³, R⁴, A, X, Y, Z und n die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben; sie zeigen bei der Züchtung von Nutzpflanzen eine ausgeprägte herbizide Aktivität gegen die verschiedensten Unkräuter, ohne dass sie eine wesentliche Toxizität in bezug auf Menschen, Säugetiere und Fische zeigen oder die Nutzpflanzen chemisch schädigen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel



worin R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten, R^4 Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, A Methyl oder Methoxy bedeutet, X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, Y Wasserstoff oder Halogen bedeutet, Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, wobei folgende Bedingungen gelten:

(a) wenn R^1 Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, R^2 Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R^4 Wasserstoff bedeutet, A Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Wasserstoff bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellt R^3 Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(b) wenn R^1 Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl bedeutet, R^4 Wasserstoff bedeutet, A Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Wasserstoff bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(c) wenn R^4 Wasserstoff bedeutet, A Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Halogen bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(d) wenn R^4 Wasserstoff bedeutet, A Methyl bedeutet, X Sauerstoff bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(e) wenn R^4 Wasserstoff bedeutet, X Schwefel bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(f) wenn R^4 Wasserstoff bedeutet, stellt Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, dar; und

(g) wenn R^4 Alkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, stellt Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein

Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, dar.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten, R^4 Wasserstoff bedeutet, A Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Wasserstoff bedeutet und Z Methylen bedeutet, wobei R^3 Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl bedeutet, wenn R^1 Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und R^2 Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eines der Symbole R^1 , R^2 und R^3 Halogen bedeutet.

4. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 Wasserstoff bedeutet, R^2 Wasserstoff bedeutet und R^3 Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet.

5. N'-4-[2-(2-Methylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff nach Anspruch 2.

6. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten, R^4 Wasserstoff bedeutet, A Methyl oder Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Wasserstoff oder Halogen bedeutet und Z Methylen bedeutet, wobei Y Halogen bedeutet, wenn A Methoxy darstellt.

7. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass A Methyl bedeutet und Y Wasserstoff bedeutet.

8. Verbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Y Halogen bedeutet.

9. N'-3-Chlor-4-[2-(4-chlorphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff, N'-3-Chlor-4-[2-(4-methylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff bzw. N'-3-Chlor-4-[2-(4-isopropylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff nach Anspruch 6.

10. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen oder Halogen bedeuten, R^4 Wasserstoff bedeutet, A Methyl oder Methoxy bedeutet, X Schwefel bedeutet, Y Wasserstoff oder Halogen bedeutet und Z Methylen bedeutet.

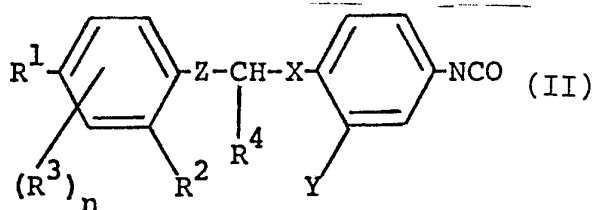
11. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten, R^4 Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, A Methyl oder Methoxy bedeutet, Y Wasserstoff oder Halogen bedeutet und Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, bedeutet, wobei Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, bedeutet, wenn R^4 Wasserstoff darstellt, und Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit nicht mehr als 8

Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit nicht mehr als 7 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, bedeutet, wenn R^4 Alkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen darstellt.

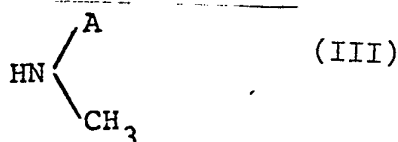
12. Verbindungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen bedeutet und Y Halogen bedeutet.

13. N'-4-(3-Phenylpropoxy)-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff nach Anspruch 11.

14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

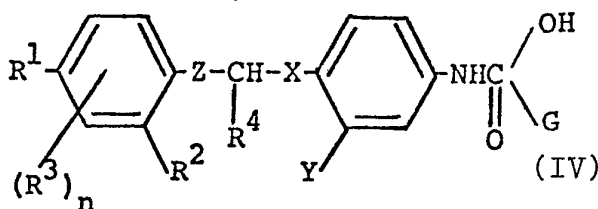


mit einer Verbindung der Formel



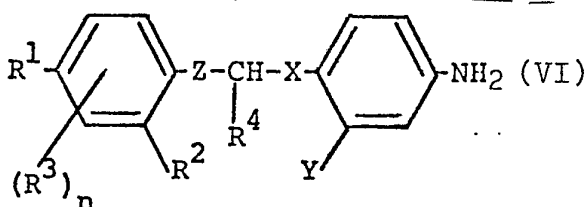
umsetzt.

15. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

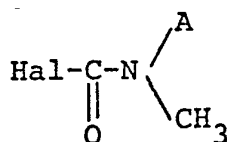


worin G Wasserstoff oder Methyl bedeutet, mit einem Methylierungsmittel umsetzt.

16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

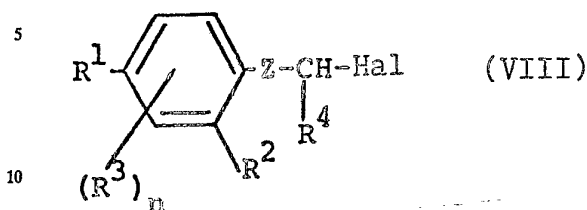


mit einer Verbindung der Formel

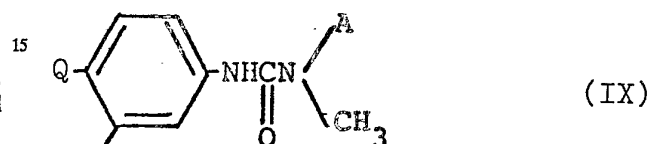


worin Hal Halogen bedeutet, umsetzt.

17. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



worin Q Hydroxyl oder Mercapto bedeutet, umsetzt.

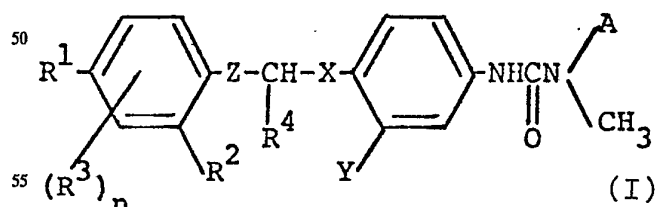
18. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I als Wirkstoff sowie einen inerten Träger enthält.

19. Mittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Wirkstoffkonzentration ca. 1 bis 80 Gew.-% beträgt.

20. Verfahren zum Bekämpfen von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Verbindung der Formel I auf das Gebiet aufbringt, wo die Unkräuter wachsen.

21. Verfahren nach Anspruch 20 zum selektiven Bekämpfen von Unkräutern bei der Züchtung von Sojabohnen, Erdnüssen, Baumwolle, Mais, Weizen oder Reis, dadurch gekennzeichnet, dass man eine herbizid wirksame Menge mindestens einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 auf das Gebiet aufbringt, wo die Sojabohnen-, Erdnuss-, Mais-, Baumwoll-, Weizen- oder Reispflanzen gezüchtet werden.

Die erfindungsgemässen N'-Phenyl-N-methylharnstoffderivate entsprechen der Formel



worin R^1 , R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl bedeuten, R^4 Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, A Methyl oder Methoxy bedeutet, X Sauerstoff oder Schwefel bedeutet, Y Wasserstoff oder Halogen bedeutet, Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, wobei folgende Bedingungen gelten:

(a) wenn R¹ Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, R² Wasserstoff oder Methyl bedeutet, R⁴ Wasserstoff bedeutet, A Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Wasserstoff bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellt R³ Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(b) wenn R¹ Wasserstoff, Halogen oder Trifluormethyl bedeutet, R⁴ Wasserstoff bedeutet, A Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Wasserstoff bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R² und R³, die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(c) wenn R⁴ Wasserstoff bedeutet, A Methoxy bedeutet, X Sauerstoff bedeutet, Y Halogen bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R¹, R² und R³, die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(d) wenn R⁴ Wasserstoff bedeutet, A Methyl bedeutet, X Sauerstoff bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R¹, R² und R³, die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(e) wenn R⁴ Wasserstoff bedeutet, X Schwefel bedeutet und Z Methylen bedeutet, stellen R¹, R² und R³, die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Trifluormethyl dar;

(f) wenn R⁴ Wasserstoff bedeutet, stellt Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, dar; und

(g) wenn R⁴ Alkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, stellt Z eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylenkette mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten kann, dar.

Unter Niederal kyl, Niederal koxy bzw. Niederal kylthio werden im folgenden Gruppen mit nicht mehr als 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen, verstanden. Beispiele von Niederal kylgruppen sind somit Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl usw.; Beispiele von Niederal koxygruppen sind Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Butoxy usw.; und Beispiele von Niederal kylthiogruppen sind Methylthio, Äthylthio, Propylthio oder Butylthio. Unter Halogen wird Chlor, Brom, Fluor, Jod usw. verstanden. Beispiele von unverzweigten oder verzweigten Alkylketten, die mindestens ein Sauerstoff- und/oder Schwefelatom innerhalb der Alkylenkette und/oder am Ende der Alkylenkette enthalten können, sind die folgenden: Äthylen, Äthyliden, Trimethylen, 2-Methyläthylen, 1-Methyläthylen, Tetramethylen, 1-Methyltrimethylen, 1,2-Dimethyläthylen, 2,2-Dimethyläthylen, Pentamethylen, 2-Methyltetramethylen, 3-Methyltetramethylen, 2,3-Dimethyltrimethylen, 2,2-Dimethyltrimethylen, 3-Äthyltrimethylen, Hexamethylen, 5-Methylpentamethylen, 2,4-Dimethyltetramethylen, 3-Äthyltetramethylen, 2,3,3-Trimethyltrimethylen, 3-Propyltrimethylen, Heptamethylen, 2-Methylhexamethylen, 4-Methylhexamethylen, 5-Methylhexamethylen, 2,5-Dimethylpentamethylen, 3,5-Dimethylpentamethylen, 5,5-Dimethylpentamethylen, 4-Äthylpentamethylen, 2,3,4-Trimethyltetramethylen, 2,4,4-Trimethyltetramethylen, 2-Propyltetramethylen, Octamethylen, 6-Methylheptamethylen, 4,6-Dimethylhexamethylen, 4-Äthylhexamethylen, 2,4,5-Trimethylpentamethylen, 2-Methyl-5-äthylpentamethylen, Methylenoxy, Methylenthio, 2-Oxyäthyl, 2-Thioäthyl, 1-Oxyäthyl, Methylenoxyäthyl, Methylenthioäthyl, 3-Oxypropyl, 3-Thio-propyl, 2-Oxy-1-methyläthyl, 2-(Methylenoxy)-äthyl, (2-Oxy-äthyl)-oxymethyl, 4-Oxybutyl, 3-Oxy-1-methylpropyl, 2-Oxy-1-

äthyläthyl, 3-Methylenthioäthyl, (2-Methylenoxyäthyl)-oxymethyl, 5-Oxypentyl, 5-Thiopentyl, 3-Oxy-1,3-dimethylpropyl, (3-Oxypropyl)-oxymethyl, (3-Thiopropyl)-oxymethyl, 3-(1-Äthylenoxy)-propyl, 3-Methoxypentamethylen, 2-(2-Oxyäthyl)-oxy-äthylloxymethyl, 6-Oxyhexyl, 3-(1-Trimethylenoxy)-propyl, 7-Oxyheptyl, 7-Thioheptyl usw., wobei die Zählung der Stellungen mit dem Kohlenstoffatom an der Phenylharnstoffseite beginnt.

Bekanntlich sind Sojabohnen, Baumwolle, Mais, Weizen, Reis, Beta und dergleichen Nutzpflanzen von weltweiter Bedeutung. Bei der Züchtung dieser Nutzpflanzen ist eine chemische Bekämpfung von Unkräutern unumgänglich, um eine Herabsetzung der Ernte zu vermeiden. In den letzten Jahren hat sich ein hoher Bedarf für selektive Herbizide, die Unkräuter ohne irgendwelche wesentliche chemische Schädigung der erwünschten Nutzpflanzen zu vertilgen vermögen, entwickelt.

Es ist bekannt, dass es unter den substituierten Harnstoffderivaten Verbindungen mit starker herbizider Aktivität gibt, wie N'-4-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron) und N'-3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Es ist auch bekannt, dass die herbizide Aktivität dieser Harnstoffderivate auf die Hemmung der Photosynthese zurückzuführen ist. Die Photosynthese ist eine physiologische Funktion, die für höhere Pflanzen charakteristisch ist und bei Menschen und Säugetieren nicht auftritt. Demzufolge ist es sehr wahrscheinlich, dass spezifische Inhibitoren von photosynthetischen Prozessen Menschen und Säugetiere nicht signifikant schädigen, aber höhere Pflanzen zu vertilgen vermögen. In der Tat haben herbizide Inhibitoren oder Photosynthese, wie Monuron und Diuron, alle eine geringe Toxizität für Menschen und Säugetiere. Sie üben jedoch eine herbizide Aktivität gegen alle höheren Pflanzen aus, da die Photosynthese den höheren Pflanzen gemeinsam ist. Wie die Dinge liegen, sind die meisten Inhibitoren der Photosynthese nicht selektiv und schädigen Nutzpflanzen. Damit eine Verbindung ein selektives Herbizid ist, muss sie sowohl eine starke herbizide Aktivität gegen Unkräuter als auch eine hochgradige Selektivität gegen die betreffende Nutzpflanze haben. Ein solches selektives Herbizid ist aber sehr schwer zu finden und kann nicht leicht durch bloße Analogie und Modifizierung von bekannten chemischen Strukturen systematisch ausgedacht werden. Daher ist eine sehr detaillierte Untersuchung durch praktisches Herumprobieren erforderlich, um derartige selektive Herbizide aufzufinden. Z. B. ist im Falle von 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin (Atrazine), das eine höhere Selektivität in bezug auf Mais hat, das Chloratom in der 2-Stellung für die Selektivität wichtig. Eine Verbindung, die entweder eine Methoxygruppe oder eine Methylthiogruppe anstelle des Chloratoms enthält, hat eine sehr geringe Selektivität in bezug auf Mais [H. Gysin: «The Chemical Structure and Biological Relationship of s-Triazines» in *Pesticide Chemistry*, Bd. 5., Seiten 1 bis 27 (1972)]. N'-3,4-Dichlorphenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Linuron) zeigt Selektivität in bezug auf einige Nutzpflanzen aus der Familie der Umbelliferae, wie Karotten, während die Verbindung, die eine Methylgruppe anstelle der Methoxygruppe enthält, keine Selektivität in bezug auf die gleichen Pflanzen hat [Herbicide Handbook of The Weed Science Society of America, 3. Aufl., Seiten 172 bis 176 und 221 bis 225 (1974)]. Für eine selektive herbizide Aktivität ist eine sehr spezifische chemische Struktur erforderlich, und ein nur geringfügiger Unterschied zwischen chemischen Strukturen erzeugt einen ziemlich grossen Unterschied hinsichtlich des Grades und der Art der Selektivität. Im Hinblick auf die geringe Toxizität für Menschen und Säugetiere und die starke herbizide Aktivität wurden die Anstrengungen auf Phenylharnstoffderivate konzentriert, und es wurden gründliche Untersuchungen ausgeführt, wie man diesen Derivaten Selektivität verleihen könnte. Dabei wurde gefunden, dass die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I durch Hemmung der Photosynthese eine starke herbizide Aktivität gegen

viele Unkräuter ausüben und daneben eine hohe Selektivität in bezug auf Reispflanzen sowie je nach ihrem Typ in bezug auf verschiedene andere wichtige Nutzpflanzen haben.

Zwar sind die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I neu, aber es sind einige strukturell ähnliche Verbindungen bekannt, beispielsweise N'-(4-Phenoxy-methoxyphenyl)-N-methylharnstoff (CH-PS Nr. 532891), N'-(4-Benzoyloxyphenyl)-N,N-dimethylharnstoff (US-PS Nr. 3819697), N'-(4-Benzylthio-phenyl)-N,N-dimethylharnstoff (US-PS Nr. 3819697), N'-(4-Benzoyloxyphenyl)-N-methoxy-N-methylharnstoff (ungeprüfte veröffentlichte Japanische Patentanmeldung Nr. 52-111 542) usw. Verglichen mit diesen bekannten N'-Phenyl-N-methylharnstoffderivaten haben die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I eine viel stärkere herbizide Aktivität. Wegen dieser hohen herbiziden Aktivität können die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I nicht nur in bebauten Feldern, wo eine hohe Selektivität erforderlich ist, sondern auch in nicht bebauten Feldern, wo nicht notwendigerweise eine hohe Selektivität erforderlich ist, als Herbizide verwendet werden.

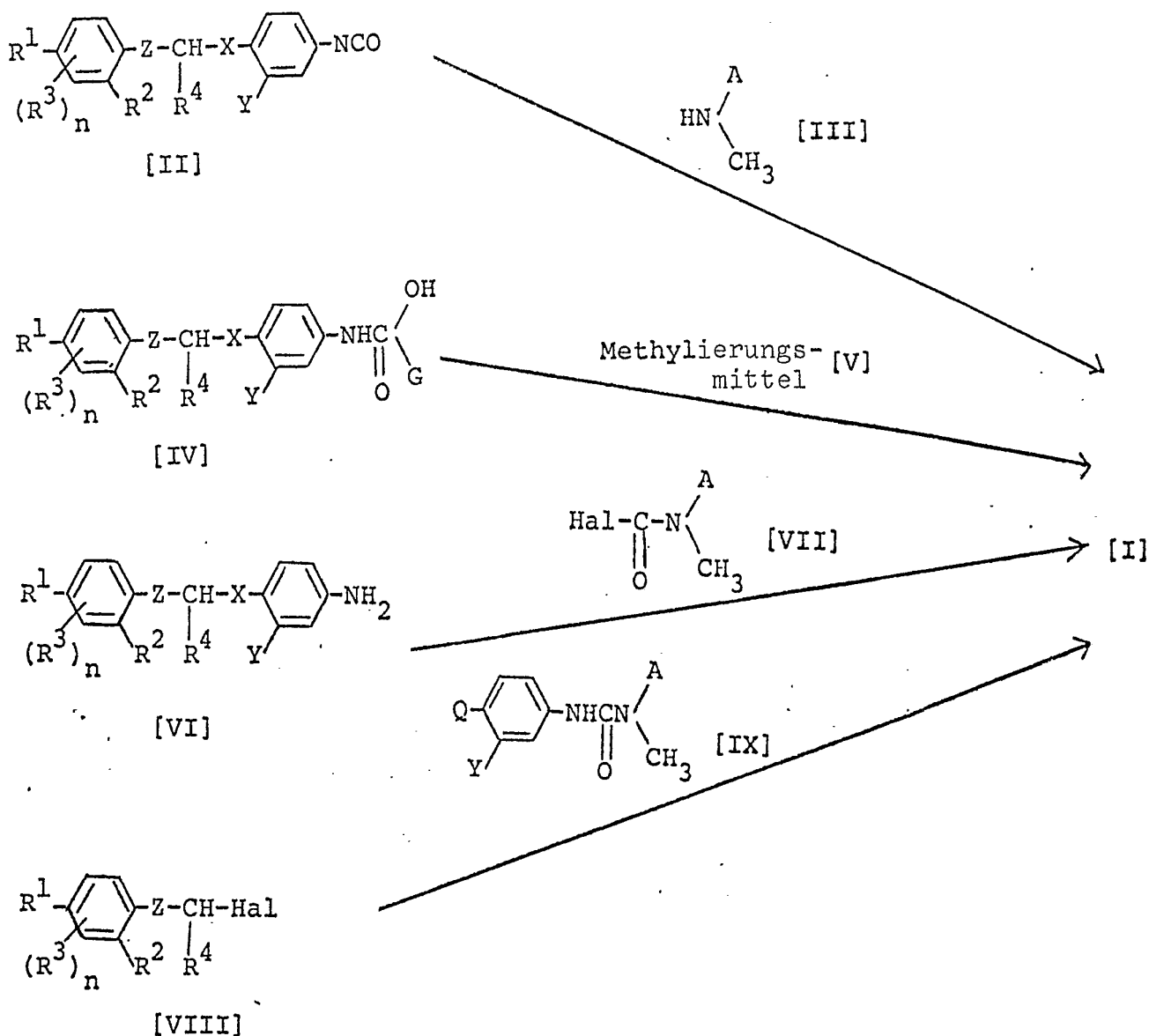
Wie oben angegeben, zeigen die erfindungsgemässen N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I im allgemeinen eine starke herbizide Aktivität gegen die verschiedensten Unkräuter bei einer hohen Selektivität in bezug auf Reispflanzen und weisen eine geringe Toxizität in bezug auf Menschen, Säugetiere und Fische auf. Ihre Selektivität in bezug auf diverse, von Reispflanzen verschiedene Nutzpflanzen variieren mehr oder weniger entsprechend ihrem Typ; einige Beispiele werden im folgenden aufgeführt:

N'-Phenyl-N-methylharnstoffe (I)	Nutzpflanzen, in bezug auf welche eine signifikante Selektivität vorhanden ist
N'-4-[2-(2,5-Dimethylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Sojabohnen, Weizen, Baumwolle
N'-14-[2-(2-Methylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Weizen
N'-4-[2-(2-Fluorphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Mais, Weizen
N'-4-[2-(3-Methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Sojabohnen, Baumw., Mais
N'-4-[2-(4-Methylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Beta, Weizen
N'-3-Chlor-4-[2-(4-methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Beta
N'-4-[2-(3,4-Dimethylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Weizen
N'-4-[2-(4-Äthoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Baumwolle
N'-4-[2-(4-Isopropylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Beta, Mais
N'-4-[2-(4-Methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen
N'-3-Chlor-4-[2-(4-äthoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen
N'-4-[2-(4-Trifluormethylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Baumwolle
N'-4-[2-(2,5-Dimethylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Weizen, Gerste
N'-4-[2-(3-Methylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Weizen
N'-4-[2-(4-tert.-Butylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Mais
N'-3-Chlor-4-[2-(4-tert.-butylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Mais

N'-Phenyl-N-methylharnstoffe (I)	Nutzpflanzen, in bezug auf welche eine signifikante Selektivität vorhanden ist
5 N'-4-Phenyläthylthiophenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Weizen
N'-4-[2-(2,4-Dimethylphenyl)-äthylthio]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Weizen, Mais
10 N'-4-[2-(2-Methoxyphenyl)-äthylthio]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Weizen, Beta, Mais
N'-4-(3-Phenylpropoxy)-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Weizen
N'-4-[3-(2-Fluorphenyl)-propoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Weizen
15 N'-4-[3-(4-Methylphenyl)-propoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Weizen
N'-3-Chlor-4-[3-(4-tert.-butylphenyl)-propoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Baumwolle
20 N'-4-[2-Methyl-2-(4-methylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Baumwolle, Sojabohnen
N'-4-(4-Phenylbutoxy)-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Weizen
25 N'-3-Chlor-4-[4-(4-methoxyphenyl)-butoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Weizen
N'-4-(5-Phenylpentyl)-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Weizen
30 N'-4-(7-Phenylheptyl)-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Weizen, Beta
N'-4-(9-Phenylonyl)-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Weizen, Beta
35 N'-4-(Phenoxyäthoxy)-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Weizen, Mais
N'-4-(3-Phenylpropoxy)-phenyl-N,N-dimethylharnstoff	Sojabohnen, Baumwolle, Weizen
40 N'-3-Fluor-4-[2-(4-methylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff	Sojabohnen, Weizen

Die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I haben sowohl bei der Voraufaufwendung als auch bei der Nachaufaufwendung eine starke herbizide Aktivität gegen ein breites Spektrum von Unkräutern sowohl in Bergreisfeldern als auch in Sumpfreisfeldern. Z. B. zeigen sie bei niedrigen Konzentrationen eine starke herbizide Aktivität gegen verschiedene Unkräuter, wie breitblättrige Unkräuter, z. B. Bogenamarant (*Amaranthus retroflexus*), gemeiner Gänsefuss (*Chenopodium album*), Spitzklette (*Xanthium pennsylvanicum*), Purpurwinde (*Ipomoea purpurea*), Vogelmiere (*Stellaria media*), Rettich (*Raphanus sativus*), Ampferknöterich (*Polygonum lapathifolium*), «toothcup» (*Rotala indica*), «pickerelweed» (*Monochoria vaginalis*), «false pimpernel» (*Linderna pyxidaria*), «pitchfork» (*Bidens frondosa*), schwarze Nachtschatten (*Solanum nigrum*), Sonnenblume (*Helianthus annuus*), gemeiner Stechapfel (*Datura stramonium*), Schönmalve (*Abutilon theophrasti*) usw., grasartige Unkräuter, z. B. «goose grass» (*Eleusine indica*), «large crabgrass» (*Digitaria sanguinalis*), Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*), grüne Borstenhirse (*Setaria viridis*) usw., und Cypergräser, z. B. «nutsedge» (*Cyperus diformis*) usw.

Die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden; im folgenden Reaktionsschema sind die erfindungsgemässen Verfahren wiedergegeben.



worin G Wasserstoff oder Methyl bedeutet, Q Hydroxyl oder Mercapto bedeutet und Hal Halogen, z. B. Chlor oder Brom, bedeutet.

Wie aus dem Reaktionsschema ersichtlich, werden die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I hergestellt, indem man ein Phenylisocyanat der Formel II umsetzt. Die Reaktion wird gewöhnlich in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels bei einer Temperatur innerhalb eines breiten Bereiches, z. B. unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen (gewöhnlich auf bis zu 100°C), ausgeführt. Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktionstemperatur, den Reaktionsteilnehmern usw. ab und kann im Bereich von ca. 1 bis 10 Stunden liegen. Als Lösungsmittel kann man Wasser oder ein organisches Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Dimethyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Pyridin oder Dimethylformamid, oder ein Gemisch solcher Lösungsmittel verwenden. Wenn Wasser als Lösungsmittel dient, kann das Amin der Formel III in Form einer wässrigen Lösung verwendet werden, so dass die gewünschte Verbindung in guter Ausbeute erhältlich ist.

Die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I werden aber auch hergestellt, indem man einen N-Hydroxyharnstoff der Formel IV mit einem Methylierungsmittel der Formel V umsetzt. Beispiele von Methylierungsmitteln sind Methyljodid, Dimethylsulfat, Diazomethan usw. Die Reaktion kann in einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur innerhalb eines breiten

Bereiches, z. B. unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen, gewöhnlich auf bis zu 100°C, ausgeführt werden. Wenn das Methylierungsmittel Dimethylsulfat ist, kann das inerte Lösungsmittel Wasser oder ein organisches Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Methanol, Äthanol, Isopropanol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, oder ein Gemisch solcher Lösungsmittel sein. Damit die Reaktion glatt verläuft, ist es vorteilhaft, wenn auch ein Alkali, wie Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd, vorhanden ist. Das Vorhandensein eines Phasentransferkatalysators, wie Benzyltriäthylammoniumchlorid oder Tetra-n-butylammoniumbromid, ist ebenfalls für die Reaktion vorteilhaft. Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktionstemperatur, dem Methylierungsmittel usw. ab und beträgt gewöhnlich ca. 0,5 bis 10 Stunden.

Die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I werden nach einem dritten Verfahren hergestellt, indem man ein Phenylamin der Formel VI mit einem Carbamylhalogenid der Formel VII umsetzt. Die Reaktion kann in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels, vorzugsweise bei gleichzeitigem Vorhandensein eines säurebindenden Mittels, bei einer Temperatur innerhalb eines breiten Bereiches, z. B. unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen (gewöhnlich auf bis zu 150°C) ausgeführt werden. Als inertes Lösungsmittel kann man Wasser oder ein organisches Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Äthylacetat,

Methanol, Äthanol, Isopropanol oder Dimethylformamid, oder ein Gemisch solcher Lösungsmittel verwenden. Beispiele von säurebindenden Mitteln sind organische Basen, z. B. Pyridin oder Triäthylamin, anorganische Basen, z. B. Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd oder Natriumcarbonat, usw. Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktionstemperatur ab und beträgt gewöhnlich ca. 0,5 bis 10 Stunden.

Nach einem vierten Verfahren werden die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I hergestellt, indem man ein Alkylhalogenid der Formel VIII mit einem Phenylharnstoff der Formel IX umsetzt. Die Reaktion kann gewöhnlich in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines säurebindenden Mittels bei einer Temperatur innerhalb eines breiten Bereiches, z. B. unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erhitzen (gewöhnlich auf bis zu 150°C) ausgeführt werden. Beispiele von inerten Lösungsmitteln sind organische Lösungsmittel, z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Äthylacetat, Methanol, Äthanol, Isopropanol oder Dimethylformamid, oder Wasser oder Gemische solcher Lösungsmittel. Als säurebindende Mittel kann man z. B. Pyridin, Triäthylamin, Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat usw. verwenden. Die Reaktionsdauer hängt von der Reaktionstemperatur ab und beträgt gewöhnlich ca. 0,5 bis 10 Stunden.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Phenylisocyanate der Formel II können erhalten werden, indem man ein Phenylamin der Formel VI mit Phosgen umsetzt. Die als Ausgangsmaterialien dienenden N-Hydroxyharnstoffe der Formel IV können erhalten werden, indem man ein Phenylisocyanat der Formel II mit Hydroxylamin oder N-Methylhydroxylamin umsetzt.

Einige Ausführungsbeispiele der Verfahren zur Herstellung der N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I werden in den folgenden Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Eine Lösung von 3,5 g 4-[2-(4-Chlorphenyl)-äthoxy]-phenylisocyanat in 100 ml Benzol wurde bei einer Temperatur von 20 bis 30°C tropfenweise mit einer Lösung von 1,5 g N,O-Dimethylhydroxylamin in 50 ml Benzol versetzt. Nachdem das Zutropfen beendet war, wurde das resultierende Gemisch bei der gleichen Temperatur weitere 30 min lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert, wobei 2,9 g N'-4-[2-(4-Chlorphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 9) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 78°C erhalten wurden.

Beispiel 2

Eine Lösung von 4 g 3-Chlor-4-[2-(4-chlorphenyl)-äthoxy]-phenylisocyanat in 100 ml Benzol wurde bei einer Temperatur unterhalb 30°C tropfenweise mit einer Lösung von 2 g N,O-Dimethylhydroxylamin in 50 ml Benzol versetzt. Man liess das resultierende Gemisch 30 min lang bei Raumtemperatur stehen und engte es dann unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert und ergab 2,7 g N'-3-Chlor-4-[2-(4-chlorphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 28) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 99 bis 100°C.

Beispiel 3

Eine Lösung von 30 g 4-[2-(4-Methylphenyl)-äthoxy]-phenylisocyanat in 300 ml Benzol wurde bei einer Temperatur unterhalb 30°C tropfenweise mit einer Lösung von 11 g Dimethylamin in 100 ml Benzol versetzt. Man liess das resultierende Gemisch 1 h lang bei Raumtemperatur stehen und engte es dann unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert und ergab 20 g N'-4-[2-(4-Methylphenyl)-äthoxy]-

phenyl-N,N-dimethylharnstoff (Verbindung Nr. 30) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 152 bis 153°C.

Beispiel 4

Eine Lösung von 25,5 g 4-Phenyläthylthiophenylisocyanat in 100 ml Benzol wurde bei einer Temperatur unterhalb 30°C tropfenweise mit einer Lösung von 9 g N,O-Dimethylhydroxylamin in 50 ml Benzol versetzt. Man liess das resultierende Gemisch 30 min lang bei Raumtemperatur stehen und engte es dann unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert und ergab 28,4 g N'-4-Phenyläthylthiophenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 56) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 85 bis 85,5°C.

Beispiel 5

Eine Lösung von 28,1 g 4-(5-Phenylpentoxy)-phenylisocyanat in 100 ml Benzol wurde bei einer Temperatur von 20 bis 30°C tropfenweise mit einer Lösung von 9,1 g N,O-Dimethylhydroxylamin in 50 ml Benzol versetzt. Das resultierende Gemisch wurde bei der gleichen Temperatur 30 min lang gerührt und dann unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert und ergab 30,3 g N'-4-(4-Phenylpentoxy)-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 95) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 82,5 bis 83°C.

Beispiel 6

Eine Lösung von 4,7 g 4-[2-(2-Methoxyphenyl)-äthoxy]-phenylisocyanat in 50 ml Methylenchlorid wurde bei einer Temperatur unterhalb 20°C tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 4 g Natriumhydroxyd in 15 ml Wasser versetzt. Die ausgefällten Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und getrocknet und ergaben 4,5 g N'-4-[2-(2-Methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-hydroxyharnstoff. Eine Lösung von 4,5 g des Hydroxyharnstoffderivates, 4,2 g Dimethylsulfat und 0,05 g Tetra-n-butylammoniumbromid in 60 ml Toluol wurde bei einer Temperatur unterhalb 22°C tropfenweise mit 5,4 ml einer 10-normalen wässrigen Natriumhydroxydlösung versetzt. Das resultierende Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand aus Äthanol kristallisiert und ergab 4,4 g N'-4-[2-(2-Methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 4) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 63 bis 64°C.

Beispiel 7

Eine Lösung von 6 g 3-Chlor-4-[2-(4-methoxyphenyl)-äthoxy]-phenylisocyanat in 80 ml Methylenchlorid wurde bei einer Temperatur unterhalb 20°C tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 4 g Natriumhydroxyd in 15 ml Wasser versetzt. Die ausgefällten Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und getrocknet und ergaben 5,6 g N'-3-Chlor-4-[2-(4-methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-hydroxyharnstoff. 5,6 g dieses Hydroxyharnstoffderivates wurden in 250 ml eines Gemisches aus Benzol und Methanol (Volumenverhältnis 1:1) gelöst, worauf bei einer Temperatur unterhalb 30°C 4 ml 10-normale Natriumhydroxydlösung und 3,2 ml Dimethylsulfat zugetropt wurden. Das resultierende Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand aus Äthanol kristallisiert und ergab 3,2 g N'-3-Chlor-4-[2-(4-methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 43) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 51 bis 52°C.

Beispiel 8

Eine Lösung von 13,5 g 4-[2-(4-Methylphenyl)-äthylthio]-phenylisocyanat in 50 ml Methylenchlorid wurde bei einer Temperatur unterhalb 20°C tropfenweise mit einer Lösung von 7 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 4 g Natriumhydroxyd in 15 ml Wasser versetzt. Das resultierende Gemisch wurde mit Wasser verdünnt. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und getrocknet und ergaben 14,5 g N'-4-[2-(4-Methylphenyl)-äthylthio]-phenyl-N-hydroxyharnstoff. 14,5 g dieses Hydroxyharnstoffderivates wurden in 200 ml eines Gemisches aus Benzol und Methanol (Vol.-Verhältnis 1:1) gelöst, worauf bei einer Temperatur unterhalb 30°C 10 ml 10-normale Natriumhydroxydlösung und 12 g Dimethylsulfat zugetropft wurden. Das resultierende Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand aus Äthanol kristallisiert und ergab 11,9 g N'-4-[2-(4-Methylphenyl)-äthylthio]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 58) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 74,5 bis 75°C.

Beispiel 9

Eine Lösung von 32,2 g 4-[3-(3,4-Dichlorphenyl)-propoxy]-phenylisocyanat in 50 ml Methylenchlorid wurde bei einer Temperatur unterhalb 20°C tropfenweise zu einer Lösung von 8,9 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 5,2 g Natriumhydroxyd in 20 ml Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, worauf die ausgefallenen Kristalle durch Filtration gesammelt und getrocknet wurden und 34,4 g N'-4-[3-(3,4-Dichlorphenyl)-propoxy]-phenyl-N-hydroxyharnstoff ergaben. Das Hydroxyharnstoffderivat wurde in 200 ml eines Gemisches aus Benzol und Methanol (Vol.-Verhältnis 1:1) gelöst, worauf bei einer Temperatur unterhalb 30°C 19 ml 10-normale Natriumhydroxydlösung und 25,2 g Dimethylsulfat abwechselnd zuge-
tropft wurden. Danach wurde bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde mit Wasser gewaschen, unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert, wobei 35,3 g N'-4-[3-(3,4-dichlorphenyl)-propoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 75) als weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 95 bis 96°C erhalten wurden.

Beispiel 10

Eine Lösung von 5,2 g Natriumäthylat in 100 ml N,N-Dimethylformamid wurde mit 15 g N'-4-Hydroxyphenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff versetzt, worauf eine Lösung von 16,3 g 2-(2,5-Dimethylphenyl)-äthylbromid in 50 ml N,N-Dimethylformamid zugetropft wurden. Das resultierende Gemisch wurde allmählich auf 90°C erhitzt und 3 h lang auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert, wobei 8,8 g N'-4-[2-(2,5-Dimethylphenyl)-äthoxy]-phenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff (Verbindung Nr. 10) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 115,5°C erhalten wurden.

Beispiel 11

Eine Lösung von 2,7 g Natriumäthylat in 100 ml N,N-Dimethylformamid wurde mit 8,6 g N'-(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-N,N-dimethylharnstoff versetzt, worauf eine Lösung von 9,2 g 2-(3-Methyl-4-methoxyphenyl)-äthylbromid in 50 ml N,N-Dimethylformamid zugetropft wurde. Das resultierende Gemisch

wurde allmählich auf 90 bis 100°C erhitzt und 3,5 h lang auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert, wobei 5,2 g N'-3-Chlor-4-[2-(3-methyl-4-methoxyphenyl)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff (Verbindung Nr. 53) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 114 bis 116°C erhalten wurden.

Beispiel 12

Eine Lösung von 26,4 g 4-[2-(3-Chlorphenyl)-äthylthio]-anilin, 11,3 g N,N-Dimethylcarbamyldichlorid und 50 ml Pyridin in 300 ml Toluol wurde 7 h lang zum Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt und die Toluolschicht abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert und ergab 25 g N'-4-[2-(3-Chlorphenyl)-äthylthio]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff (Verbindung Nr. 65) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 108°C.

Beispiel 13

Eine Lösung von 14,8 g 4-(9-Phenyl-n-nonyloxy)-anilin in 300 ml Toluol wurde mit 55 ml 40%iger Natriumhydroxydlösung und 8 g N,N-Dimethylcarbamyldichlorid versetzt, worauf das resultierende Gemisch 10 h lang zum Rückfluss erhitzt wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Toluolschicht abgetrennt und mit Wasser gewaschen, worauf sie unter vermindertem Druck eingeeengt wurde. Der Rückstand wurde aus Äthanol kristallisiert und ergab 13,7 g N'-4-(9-Phenyl-n-nonyloxy)-phenyl-N,N-dimethylharnstoff (Verbindung Nr. 106) als weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 79 bis 81°C.

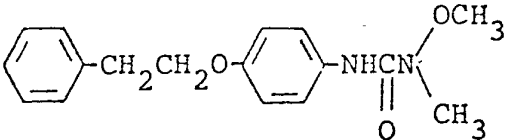
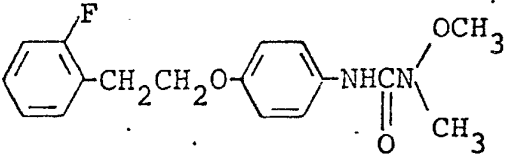
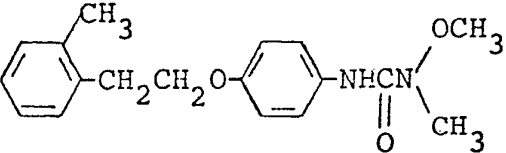
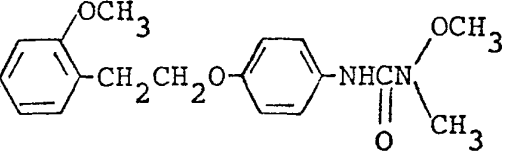
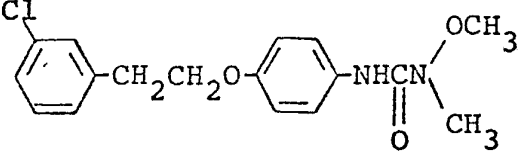
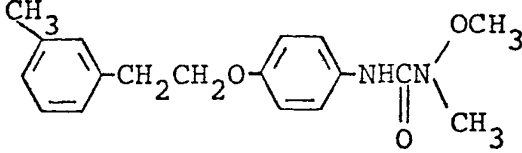
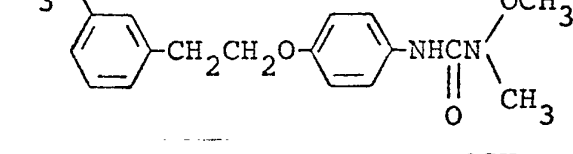
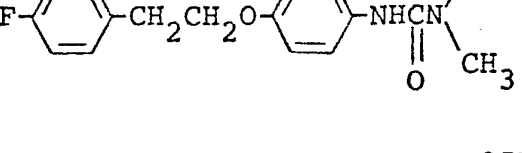
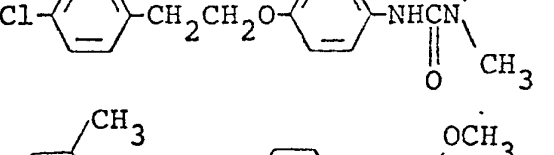
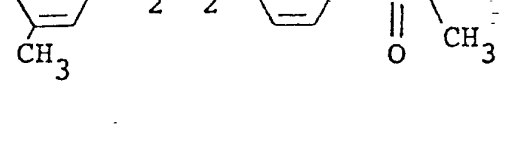
Beispiel 14

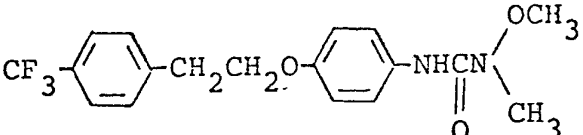
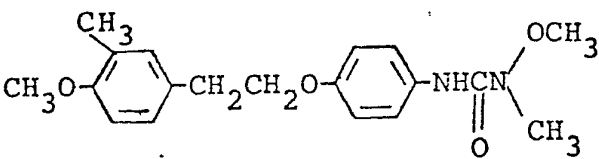
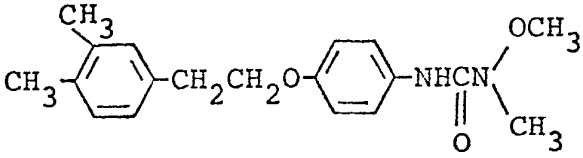
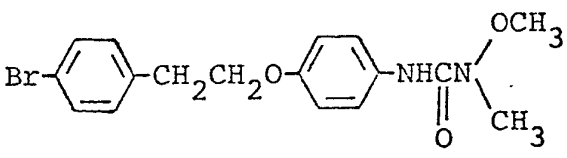
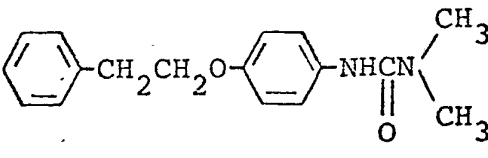
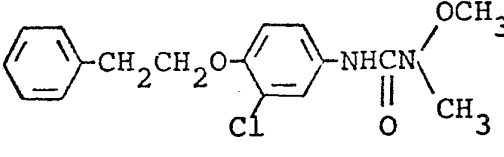
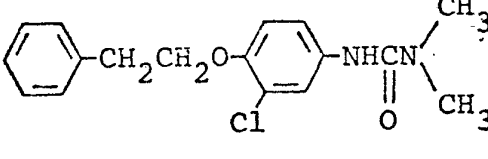
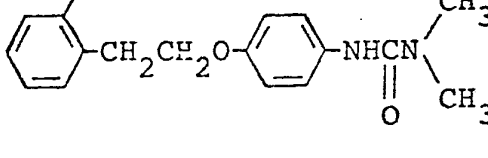
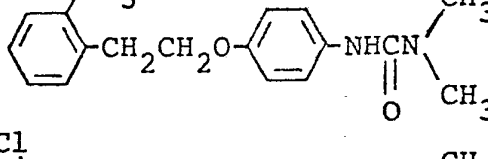
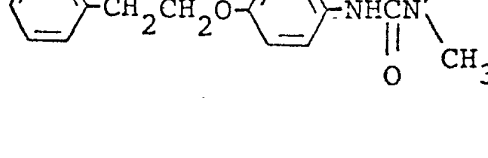
Eine Lösung von 6,8 g Natriumäthylat in 200 ml N,N-Dimethylformamid wurde mit 20 g N'-4-Mercaptophenyl-N,N-dimethylharnstoff versetzt, worauf eine Lösung von 22 g 2-(2,4-Dimethylphenyl)-äthylbromid in 100 ml N,N-Dimethylformamid zugetropft wurde. Das resultierende Gemisch wurde allmählich auf 100°C erhitzt und 5 h lang auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen und mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert, wobei 25,8 g N'-4-[2-(2,4-Dimethylphenyl)-äthylthio]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff (Verbindung Nr. 61) als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 96°C erhalten wurden.

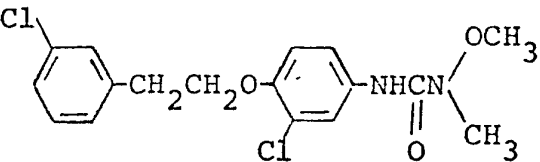
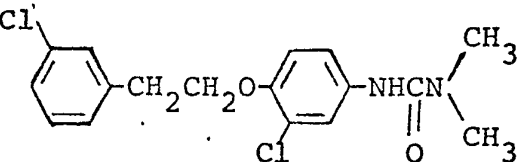
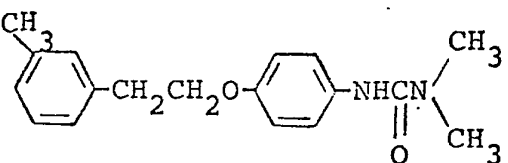
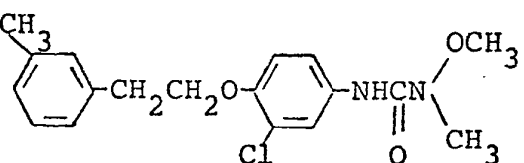
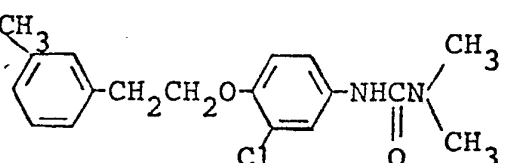
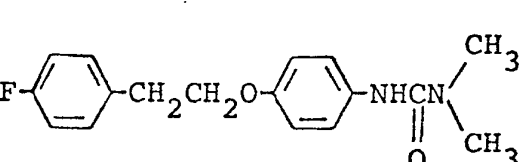
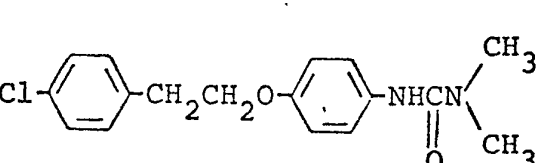
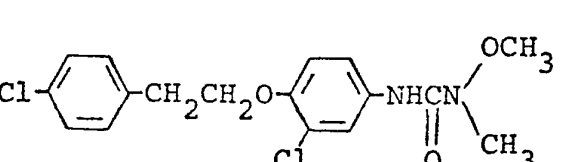
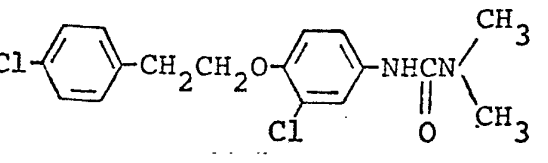
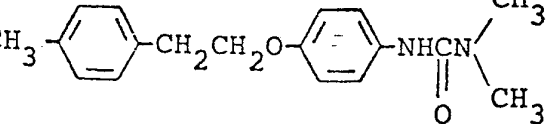
Beispiel 15

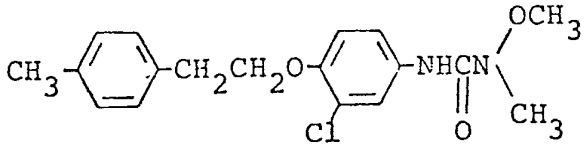
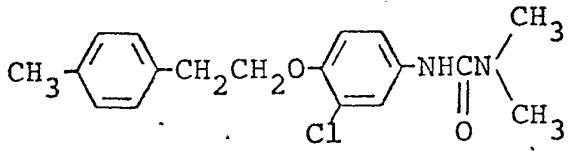
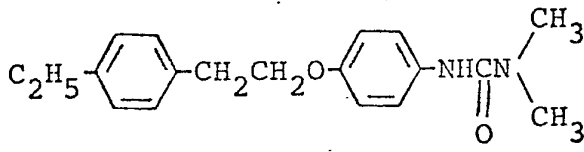
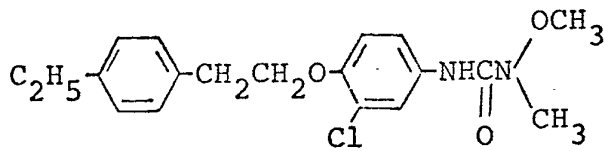
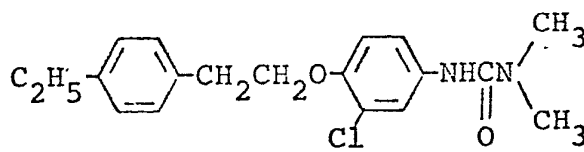
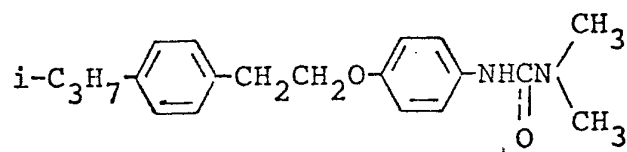
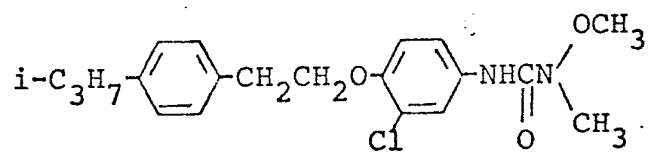
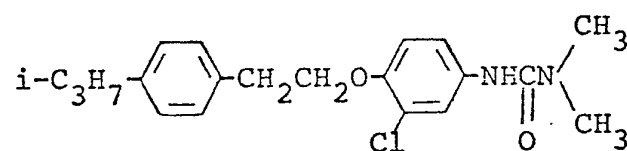
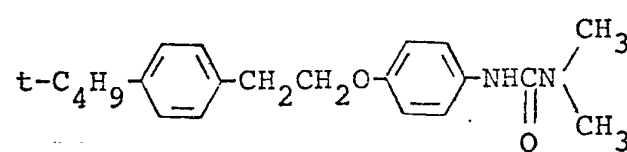
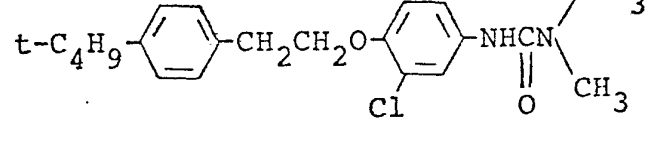
Eine Lösung von 6,8 g Natriumäthylat in 200 ml N,N-Dimethylformamid wurde mit 18 g N'-(4-Hydroxyphenyl)-N,N-dimethylharnstoff versetzt, worauf eine Lösung von 29,5 g 2-(3-Trifluormethylphenoxy)-äthylbromid in 100 ml N,N-Dimethylformamid zugetropft wurde. Die Temperatur wurde allmählich auf 100°C erhöht, worauf das Reaktionsgemisch 5 h lang auf dieser Temperatur gehalten und dann in Eiswasser gegossen wurde. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert, wobei 33,3 g N'-4-[2-(3-Trifluormethylphenoxy)-äthoxy]-phenyl-N,N-dimethylharnstoff (Verbindung Nr. 113) als weisse Kristalle vom Schmelzpunkt 127 bis 128°C erhalten wurde.

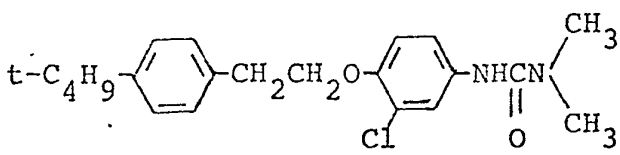
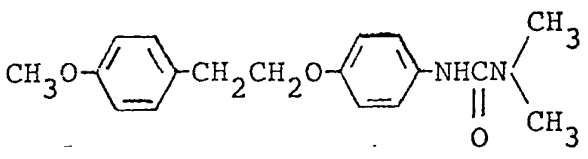
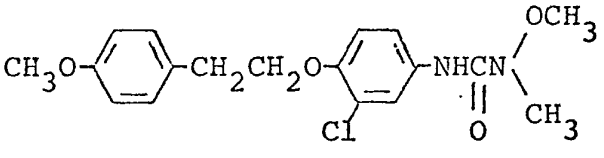
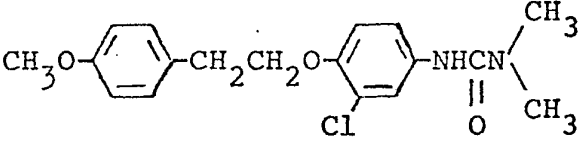
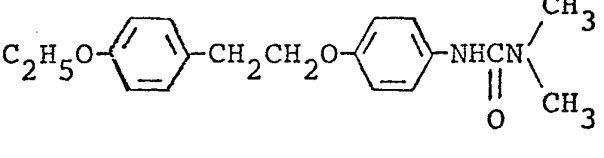
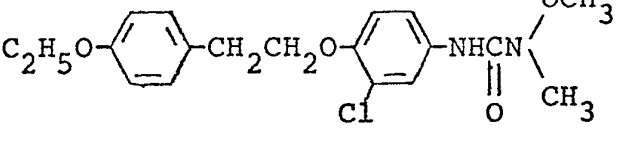
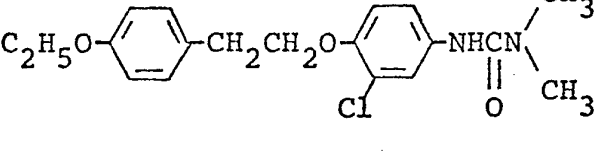
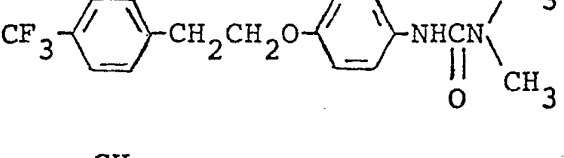
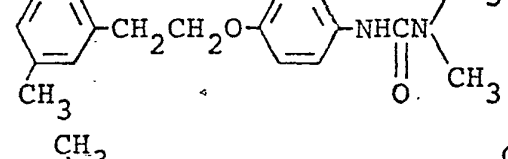
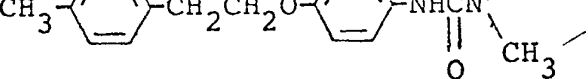
Spezifische Beispiele von N'-Phenyl-N-methylharnstoffen der Formel I, die in der oben beschriebenen Weise hergestellt werden können, sind die folgenden:

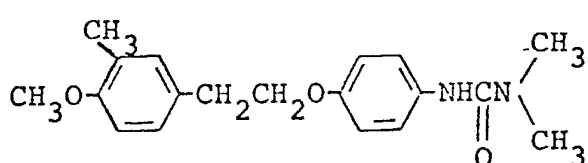
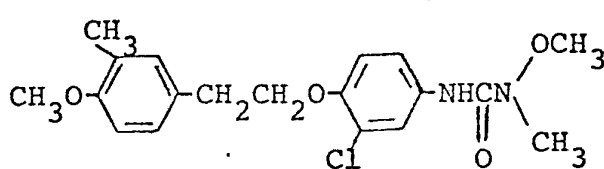
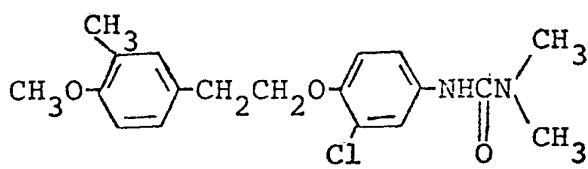
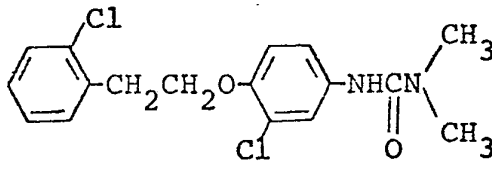
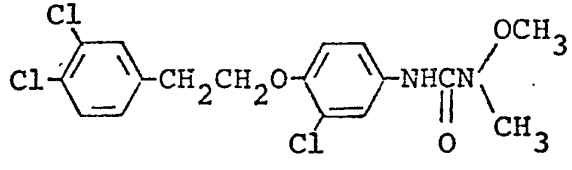
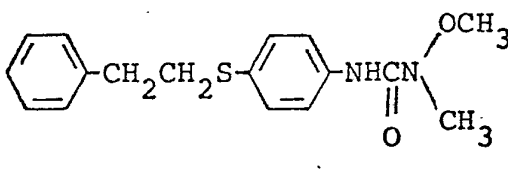
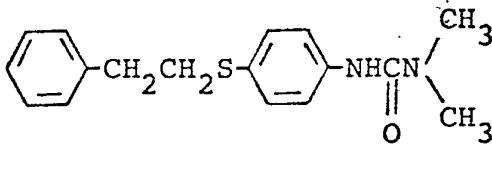
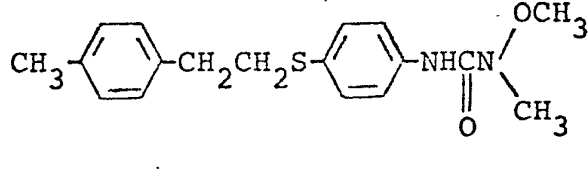
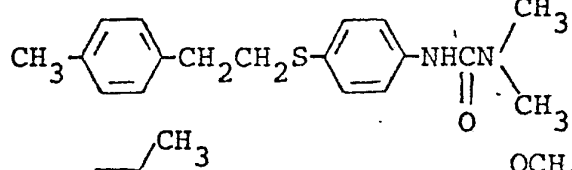
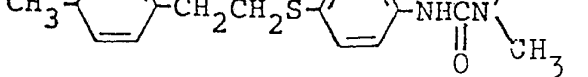
Nr.	Strukturformel	Smp. (°C) oder n_D
1		79-80
2		64-65
3		69-70
4		63-64
5		88-89
6		96,0-96,5
7		96-97
8		87-88
9		77-78
10		115,0-115,5

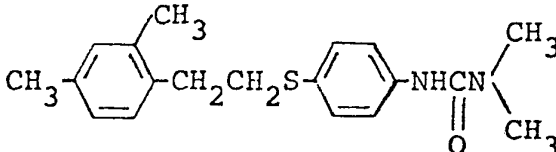
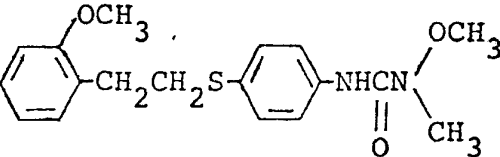
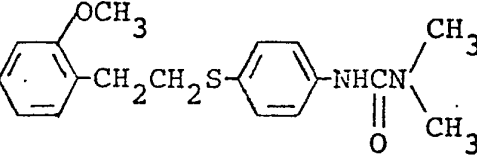
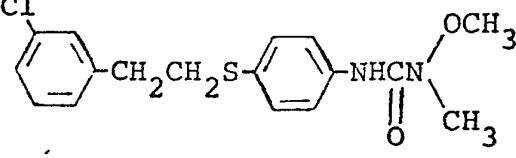
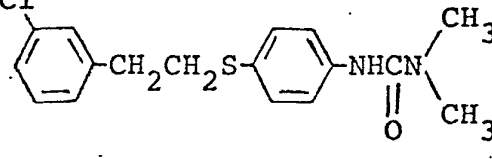
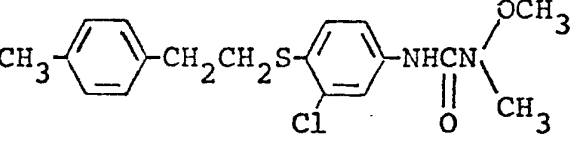
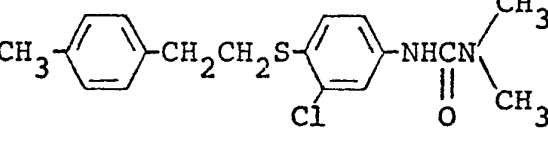
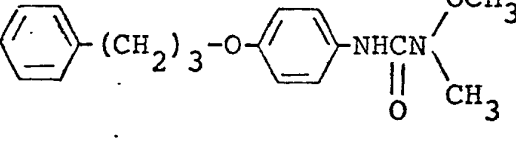
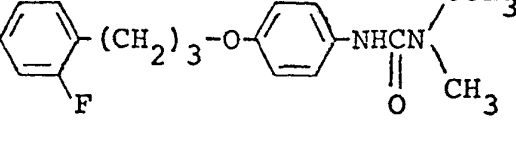
- 11  93,0-93,5
- 12  94-95
- 13  112,5-113,0
- 14  78,0-78,5
- 15  143-144
- 16  59-60
- 17  108-109
- 18  119-120
- 19  127,5-128,0
- 20  117-119

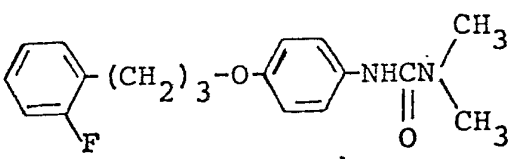
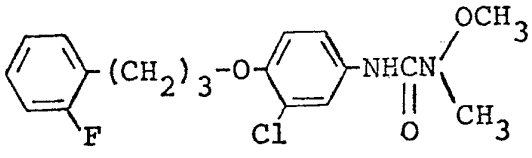
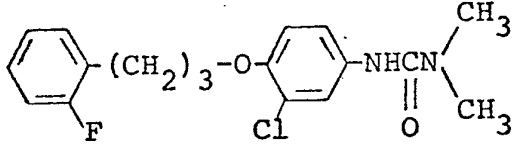
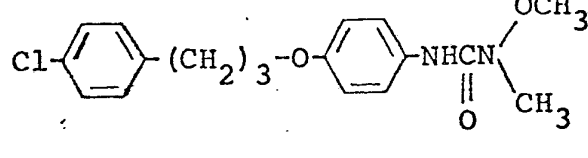
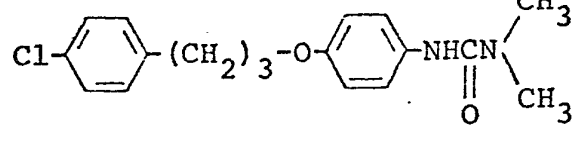
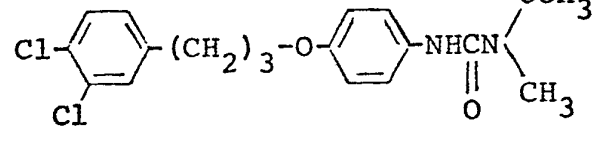
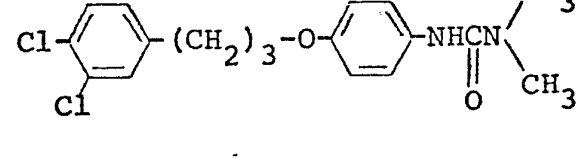
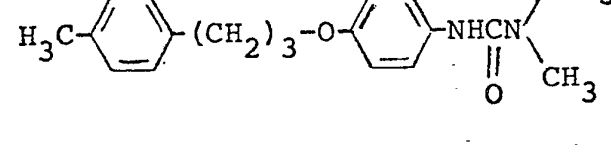
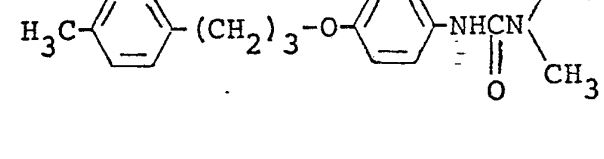
- 21  57-58
- 22  100,0-100,5
- 23  106-107
- 24  16-19
- 25  96,0-98,5
- 26  127,0-127,5
- 27  129,0-130,5
- 28  99-100
- 29  129-130
- 30  152-153

- 31  76-77
- 32  112,0-112,5
- 33  148-149
- 34  22-23
- 35  110-111
- 36  126-127
- 37  5-6
- 38  118-121
- 39  86-87
- 40  70-72

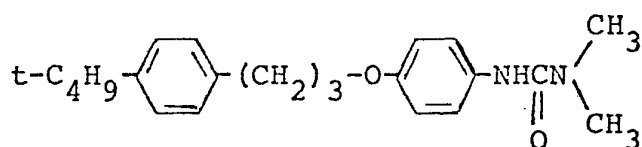
- 41  146-148
- 42  128-129
- 43  51-52
- 44  131-132
- 45  149-150
- 46  62-63
- 47  107-109
- 48  125-126
- 49  146-147
- 50  135-136

- 51  150-151
- 52  61-62
- 53  114-116
- 54  124-125
- 55  104-105
- 56  85-85,5
- 57  136-137
- 58  74,5-75
- 59  145-146
- 60  78-79

- 61  95-96
- 62  67-68,5
- 63  120-121
- 64  56-57
- 65  107-108
- 66  105-106
- 67  141-142
- 68  79-80
- 69  69-70

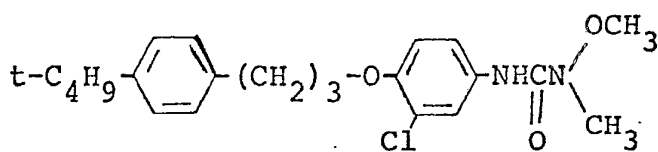
- 70  132-133
- 71  50-51
- 72  112-115
- 73  118-119
- 74  142-143
- 75  95-96
- 76  115-116
- 77  93-94, 5
- 78  137-138

79

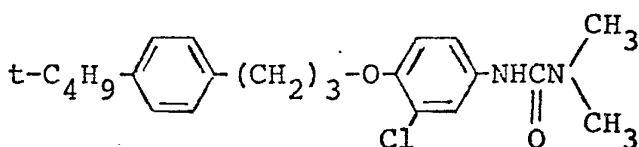


138-139

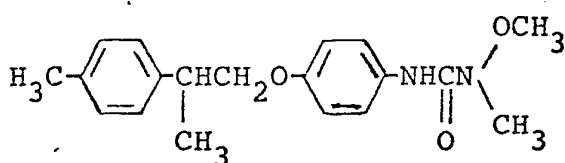
80

 n_D^{24} 1,5442

81

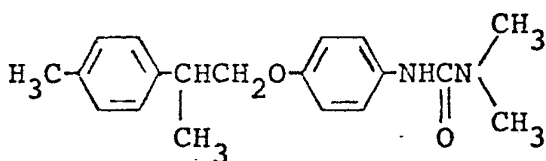
 $n_D^{24,5}$ 1,5558

82



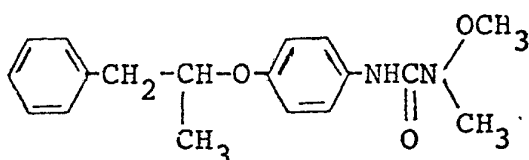
83-84.

83

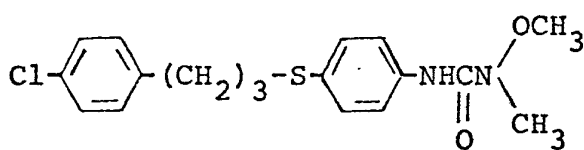


102-103

84

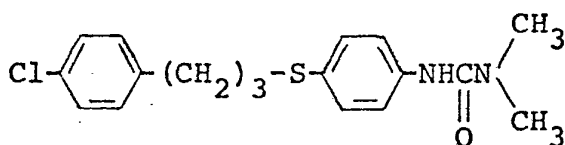
 n_D^{22} 1,5651

85



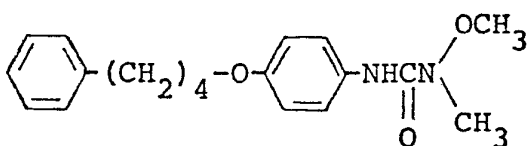
127-128

86



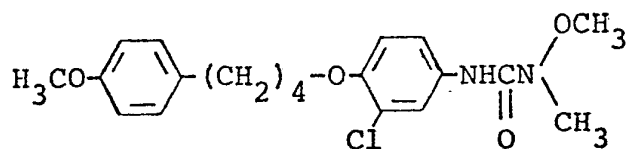
104-105

87



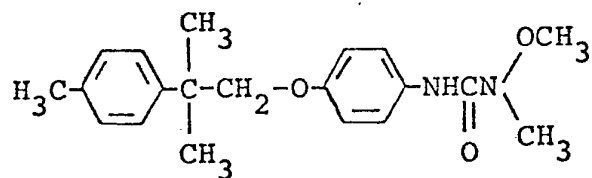
79-80

88

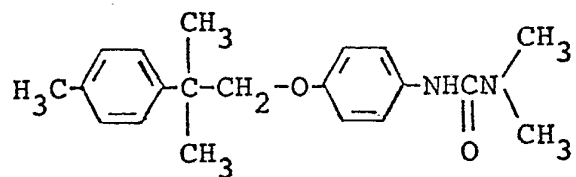


76,5-78

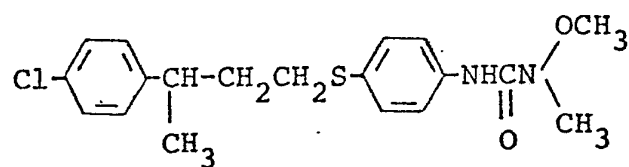
89

 n_D^{25} 1,5541

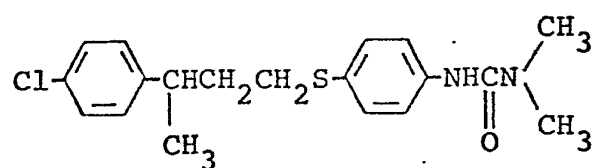
90

 n_D^{25} 1,5653

91

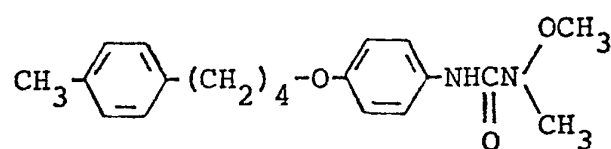
 n_D^{24} 1,5831

92



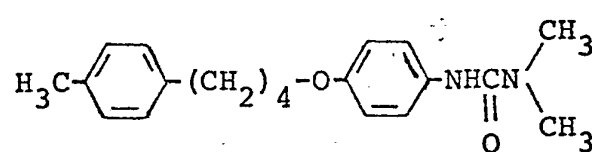
85-86

93



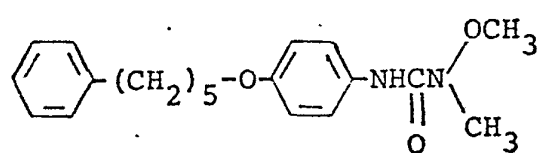
27-28

94



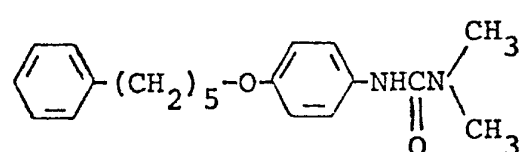
131-132

95

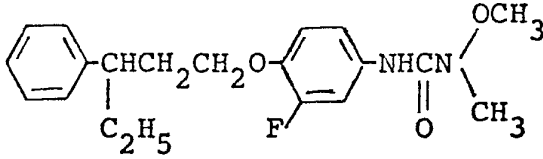
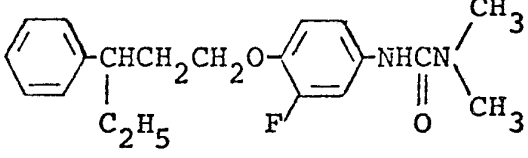
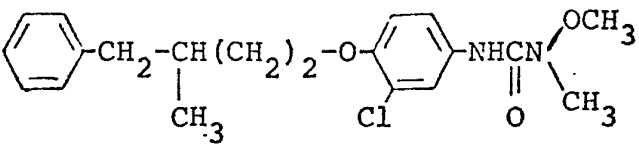
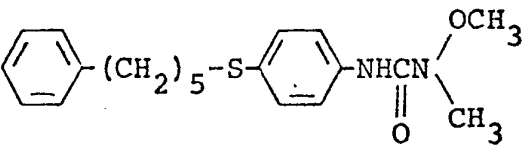
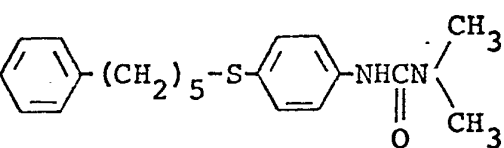
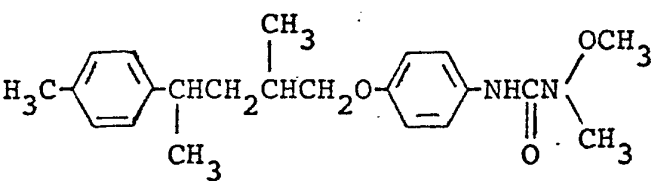
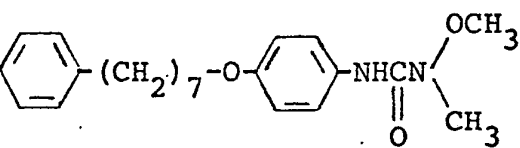
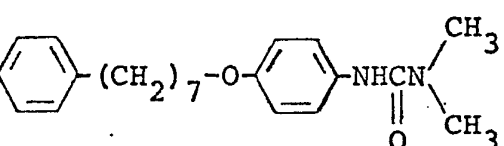
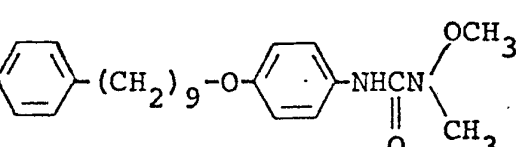


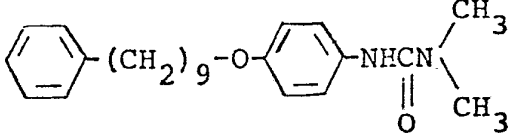
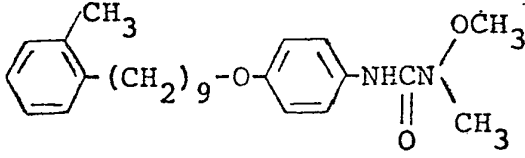
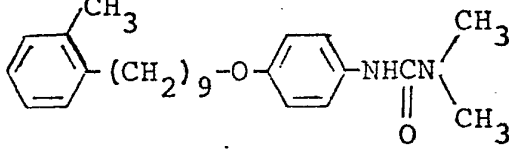
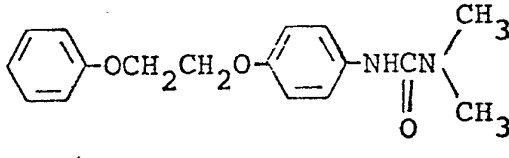
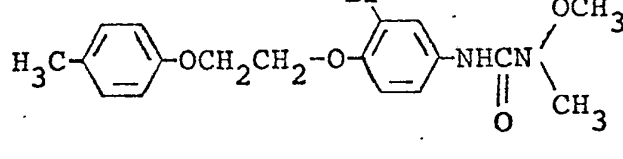
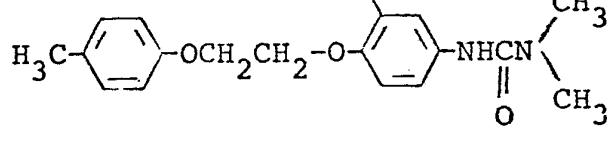
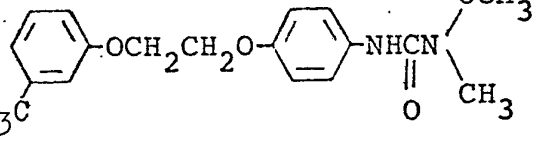
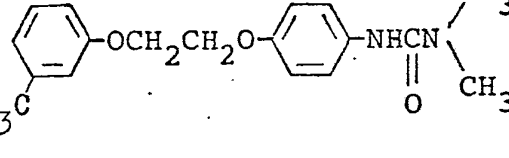
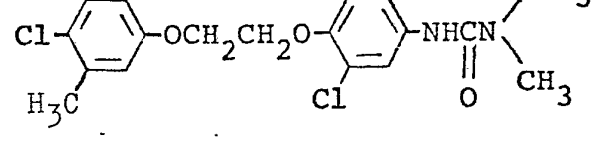
82,5-83

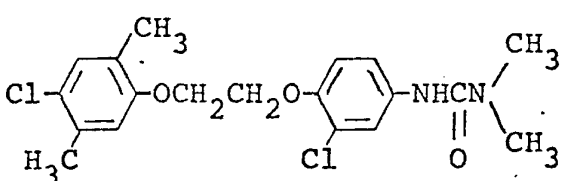
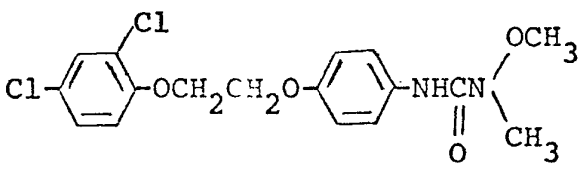
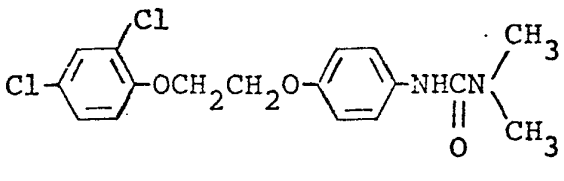
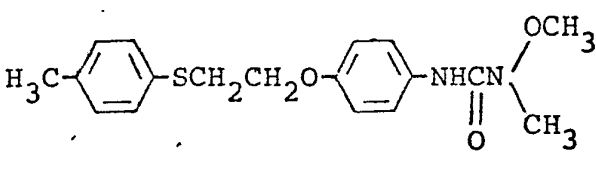
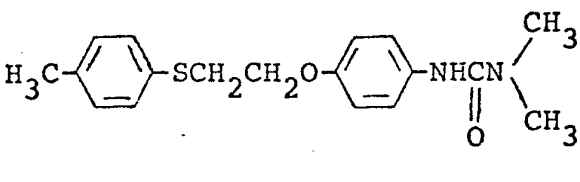
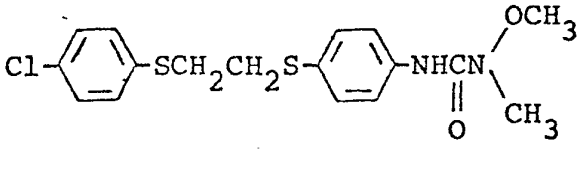
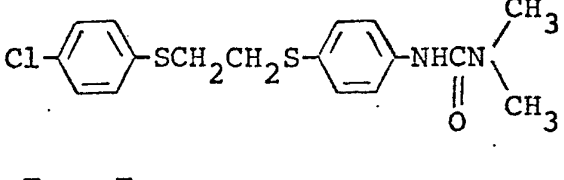
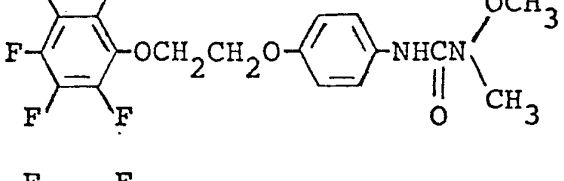
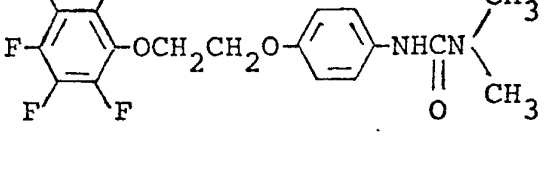
96

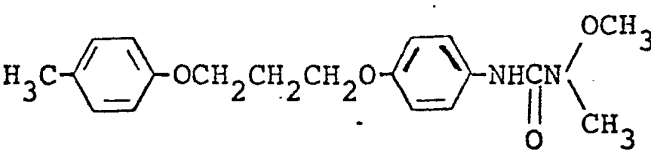
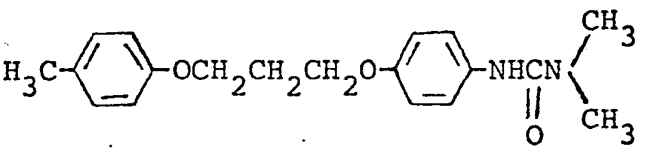
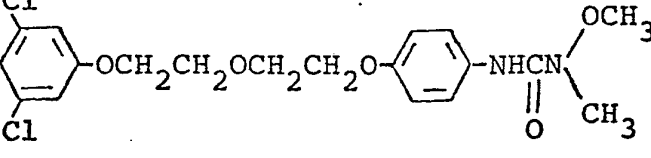
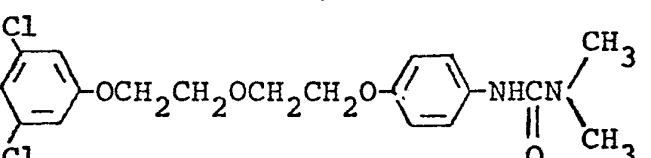
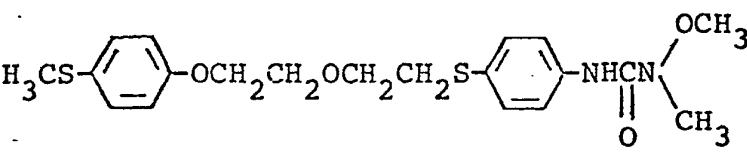
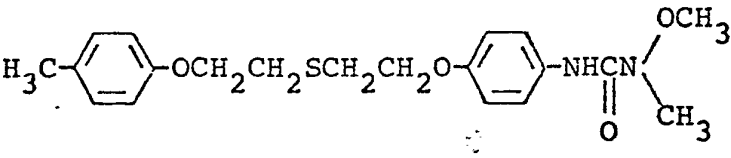
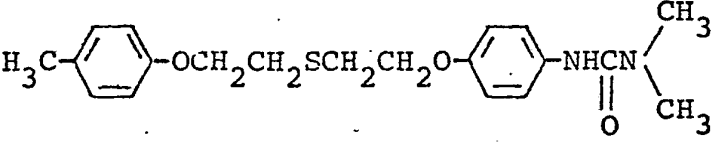
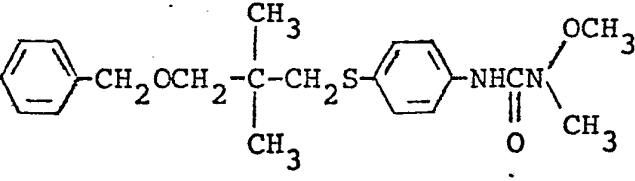
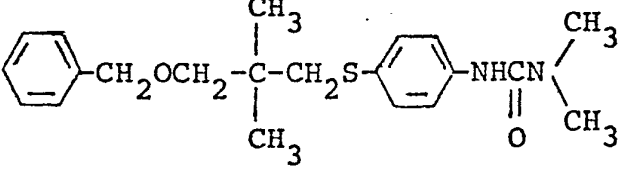


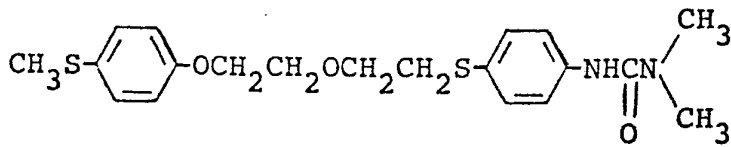
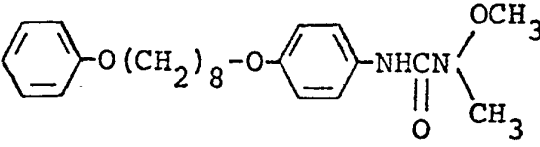
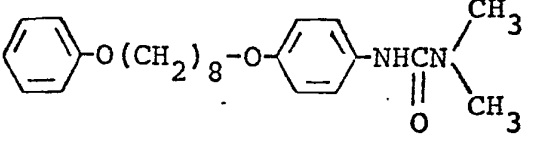
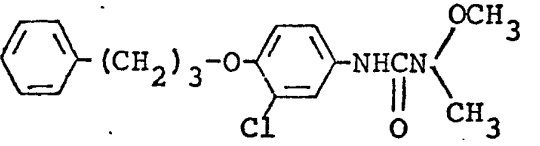
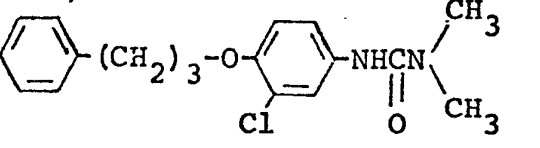
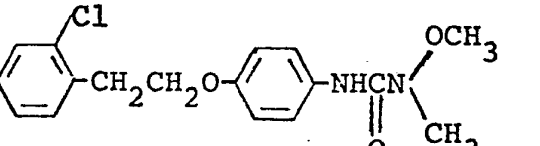
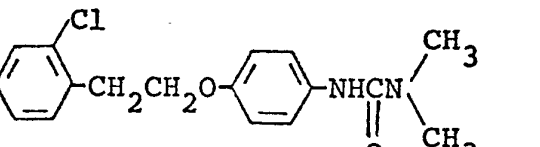
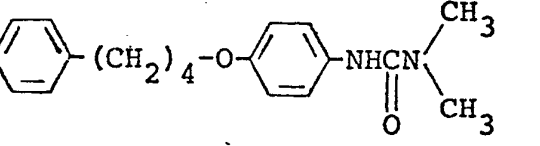
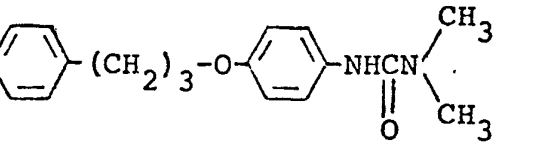
110-111

- 97  n_D^{25} 1,5298
- 98  n_D^{25} 1,5495
- 99  n_D^{24} 1,5620
- 100  51-52,5
- 101  65-66,5
- 102  90-92
- 103  72-73
- 104  96-97
- 105  65-67

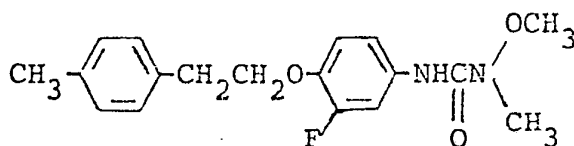
- 106  79-81
- 107  36-38
- 108  66-69
- 109  162-163
- 110  152-153
- 111  128-129
- 112  115-116
- 113  127-128
- 114  138-139

- 115  135-136
- 116  135-137
- 117  155-156
- 118  93-94
- 119  113-114,5
- 120  96-98
- 121  135-137
- 122  81-82
- 123  59-60

- 124  112-113
- 125  169-170
- 126  80-81
- 127  109-110
- 128  41-42
- 129  n_D^{23} 1,5705
- 130  n_D^{25} 1,5865
- 131  n_D^{24} 1,5519
- 132  61-62

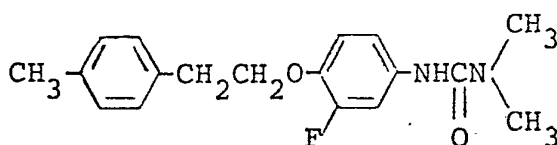
- 133  80-81
- 134  65-66
- 135  73-74
- 136  29-30
- 137  99-100
- 138  51-52
- 139  115-116
- 140  102-103
- 141  127-128

142



71-72

143



139-140

Bei der praktischen Anwendung können die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I als solche oder in Form beliebiger Formulierungen, wie Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, Granulate, Stäubemittel und dergleichen, aufgebracht werden. Zur Herstellung derartiger Formulierungen können feste oder flüssige Träger verwendet werden.

Beispiele von festen Trägern sind Mineralpulver, z. B. Kaolin, Bentonit, Ton, Montmorillonit, Talkum, Diatomeenerde, Glimmer, Vermiculit, Gips, Calciumcarbonat und Apatit, pflanzliche Pulver, z. B. Sojabohnenpulver, Mehl, Holzpulver, Tabakpulver, Stärke und kristalline Cellulose, hochmolekulare Verbindungen, z. B. Petroleumharze, Polyvinylchlorid, Dammgummi und Ketonharze, ferner Aluminiumoxyd, Wachs und dergleichen.

Beispiele von flüssigen Trägern sind Alkohole, z. B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Äthylenglycol und Benzylalkohol, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Benzol, Xylol und Methylnaphthalin, halogenierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Monochlorbenzol, Äther, z. B. Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, z. B. Aceton, Methyläthylketon und Cyclohexanon, Ester, z. B. Äthylacetat, Butylacetat und Äthylenglycolacetat, Säureamide, z. B. Dimethylformamid, Nitrile, z. B. Acetonitril, Ätheralkohole, z. B. Äthylenglycoläthyläther, Wasser usw.

Zum Emulgieren Dispergieren und Ausbreiten können beliebige nichtionogene, anionaktive, kationaktive und amphotere oberflächenaktive Mittel verwendet werden. Beispiele solcher oberflächenaktiver Mittel sind Polyoxyäthylenalkyläther, Polyoxyäthylenalkylaryläther, Polyoxyäthylenfettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyäthylensorbitanfettsäureester, Oxyäthylenpolymerisate, Oxypropylenpolymerisate, Polyoxyäthylenalkylphosphate, Fettsäuresalze, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylphosphate, Polyoxyäthylenalkylsulfate, quaternäre Ammoniumsalze, Oxyalkylamine und dergleichen. Natürlich sind die oberflächenaktiven Mittel aber nicht auf die genannten Verbindungen beschränkt. Erforderlichenfalls können auch Gelatine, Casein, Natriumalginat, Stärke, Agar, Polyvinylalkohol oder dergleichen als Hilfsstoffe verwendet werden.

Praktische Ausführungsformen der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel werden in den folgenden Beispielen, in denen Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen sind, erläutert. Die Nummern der Verbindungen entsprechen den in der obigen Liste angegebenen Nummern.

Beispiel A

25 Teile der Verbindung Nr. 1 oder 56, 2,5 Teile eines Dodecylbenzolsulfonates, 2,5 Teile eines Ligninsulfonates und 70 Teile Diatomeenerde werden unter Pulverisieren gut gemischt, wobei man eine Spritzpulverformulierung erhält.

Beispiel B

80 Teile Verbindung Nr. 28, 5 Teile eines oberflächenaktiven Mittels (vom Typ eines Polyoxyäthylenalkylaryläthers) und 15 Teile Talkum werden unter Pulverisieren gut gemischt, wobei man eine Spritzpulverformulierung erhält.

Beispiel C

80 Teile Verbindung Nr. 85, 5 Teile eines oberflächenaktiven Mittels (vom Typ eines Polyoxyäthylenalkylaryläthers) und 15 Teile synthetische Kieselsäure werden unter Pulverisieren gut gemischt, wobei man eine Spritzpulverformulierung erhält.

Beispiel D

30 Teile Verbindung Nr. 4, 10 Teile des Emulgators «Sorpul SM» (Markenprodukt der Toho Chemical Co., Ltd.) und 60 Teile Xylol werden gut gemischt, wobei man eine emulgierbare Konzentratformulierung erhält.

Beispiel E

5 Teile Verbindung Nr. 30, 20 Teile eines oberflächenaktiven Mittels (vom Typ eines Polyäthylenglycoläthers) und 75 Teile Benzol werden gut gemischt, wobei man eine emulgierbare Konzentratformulierung erhält.

Beispiel F

30 Teile Verbindung Nr. 57 oder 87, 7 Teile eines Polyoxyäthylenalkylaryläthers, 3 Teile eines Alkylarylsulfonates und 60 Teile Xylol werden gut gemischt, wobei man eine emulgierbare Konzentratformulierung erhält.

Beispiel G

5 Teile Verbindung Nr. 9 oder 59, 1 Teil «white carbon», 5 Teile eines Ligninsulfonates und 89 Teile Ton werden unter Pulverisieren gut gemischt. Das Gemisch wird dann unter Zusatz von Wasser gut geknetet, granuliert und getrocknet, wobei man eine körnige Formulierung erhält.

Beispiel H

5 Teile Verbindung Nr. 43, 40 Teile Bentonit, 50 Teile Ton und 5 Teile Natriumligninsulfonat werden unter Pulverisieren gut gemischt. Das Gemisch wird dann unter Zusatz von Wasser gut geknetet, granuliert und getrocknet, wobei man eine körnige Formulierung erhält.

Beispiel J

1 Teil Verbindung Nr. 89, 1 Teil «white carbon», 5 Teile eines Ligninsulfonates und 93 Teile Ton werden unter Pulverisieren gut gemischt. Das Gemisch wird dann unter Zusatz von Wasser gut geknetet, granuliert und getrocknet, wobei man eine körnige Formulierung erhält.

Beispiel K

40 Teile Bentonit, 5 Teile eines Ligninsulfonates und 55 Teile Ton werden unter Pulverisieren gut gemischt. Das Gemisch wird dann unter Zusatz von Wasser gut geknetet, granuliert und getrocknet, wobei man ein Granulat erhält. 95 Teile des Granulates werden mit 5 Teilen Verbindung Nr. 63 oder 69 imprägniert, wobei man eine körnige Formulierung erhält.

Beispiel L

3 Teile Verbindung Nr. 12, 65 oder 77, 1 Teil Isopropylphosphat, 66 Teile Ton und 30 Teile Talkum werden unter Pulverisie-

ren gut gemischt, wobei man eine Stäubemittelformulierung erhält.

Beispiel M

3 Teile Verbindung Nr. 53 und 97 Teile Ton werden unter Pulverisieren gut gemischt, wobei man eine Stäubemittelformulierung erhält.

Die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I können im Gemisch mit anderen Herbiziden verwendet werden, um ihre herbizide Aktivität zu verbessern, wobei in manchen Fällen eine synergistische Wirkung zu erwarten ist. Beispiele von anderen Herbiziden sind Phenoxyherbizide, wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure und 2,4-Dichlorphenoxybuttersäure (einschliesslich der Ester und Salze davon); Diphenylätherherbizide, wie 2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenyläther, 2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyläther, 2,4-Dichlorphenyl-3'-methoxycarbonyl-4'-nitrophenyläther; Triazinherbizide, wie 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin, 2-Methylthio-4,6-bis-(äthylamino)-1,3,5-triazin und 2-Methylthio-4,6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-triazin; Triazinonherbizide, wie 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on; substituierte Harnstoffherbizide, wie N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff, N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methoxy-N-methylharnstoff, N'-(3-Chlor-4-difluorchlormethylthiophenyl)-N,N-dimethylharnstoff, N'-[4-(4-Chlorphenoxy)-phenyl]-N,N-dimethylharnstoff und N'-(α,α,α -Trifluor-m-tolyl)-N,N-dimethylharnstoff; Carbamatherbizide, wie Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbammat, Methyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbammat und 4-Chlor-2-butinyl-N-(3-chlorphenyl)-carbammat; Thiolcarbamatherbizide, wie S-(4-Chlorbenzyl)-N,N-diäthylthiolcarbammat, S-Äthyl-N,N-hexamethylthiolcarbammat und S-Äthyl-dipropylthiolcarbammat; Säureanilidherbizide, wie 3,4-Dichlorpropionanilid, N-Methoxymethyl-2,6-diäthyl-2-chloracetanilid und 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)-acetanilid; Uracilherbizide, wie 5-Brom-3-sek.-butyl-6-methyluracil und 3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil; Pyridiniumsalzherbizide, wie 1,1'-Dimethyl-4,4'-bis-(pyridinium)-dichlorid; Organophosphorherbizide, wie N-(Phosphonomethyl)-glycin, O-Äthyl-O-(2-nitro-5-methylphenyl)-N-sek.-butylthiophosphorsäureamid und O-Methyl-O-(2-nitro-4-methylphenyl)-N-isopropylthiophosphorsäureamid; Toluidinherbizide, wie α,α,α -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin und N-(Cyclopropylmethyl)- α,α,α -trifluor-2,6-dini-

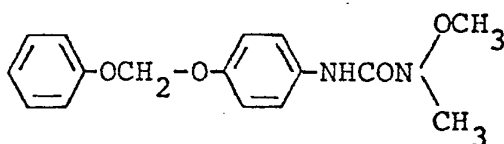
tro-N-propyl-p-toluidin; ferner N-sek.-Butyl-4-tert.-butyl-2,6-dinitroanilin; 3,5-Dinitro-N,N-dipropylsulfanylamid; 5-tert.-Butyl-3-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-on; 3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-(4)3H-on-2,2-dioxyd⁵ (einschliesslich der Salze davon); α -(β -Naphthoxy)-propionanilid; 2-(α -Naphthoxy)-N,N-diäthylpropionamid; 3-Amino-2,5-dichlorbenzoesäure; 2-sek.-Butyl-4,6-dinitrophenol; N-1-Naphthylphthalamidsäure; 2-(1-Allyloxyamino)-butyliden-5,5-dimethyl-4-methoxycarbonylcyclohexan-1,3-dion (einschliesslich der Salze davon) und dergleichen. Die Herbizide sind natürlich nicht auf diese Beispiele beschränkt.

Die erfindungsgemässen Herbizide können zusammen mit Fungiziden, mikrobiellen Insektiziden, Insektiziden aus der Reihe der Pyrethroide, anderen synthetischen Insektiziden, das Pflanzenwachstum regulierenden Mitteln oder Düngemitteln verwendet werden.

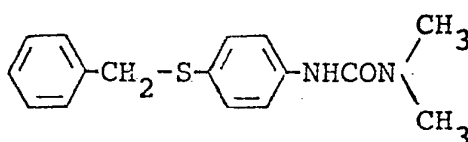
Die Konzentration der als Wirkstoff in den herbiziden Mitteln enthaltenen N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I beträgt, gewöhnlich ca. 1 bis 80 Gew.-%, obgleich auch höhere oder niedrigere Konzentrationen angewandt werden können.

Wenn die N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I als Herbizide angewandt werden, hängen die Aufbringungsmethoden und die Dosierung von dem Typ der Formulierung des Wirkstoffes, der Art der Nutzpflanzen in der Kultur, der Art der zu tötenden Unkräuter, den Wetterbedingungen usw. ab. Sie werden vorzugsweise sowohl auf Unkräuter als auch auf Nutzpflanzen von oben bei der Nachauflaufbehandlung aufgebracht, aber sie können in jedem beliebigen Zeitpunkt vom Stadium unmittelbar nach der Aussaat an aufgebracht werden. Die Dosierung beträgt im allgemeinen ca. 2 bis 80 g, vorzugsweise 5 bis 40 g, Wirkstoff pro Ar. Z. B. kann die Aufbringung auf bebautes Land durch Aufbringen von oben auf die Blätter bei einer Dosierung von ca. 2 bis 80 g pro Ar erfolgen, wenn die Unkräuter ca. 1 bis 15 cm hoch sind. Ferner kann z. B. die Aufbringung auf ein Sumpfreisfeld innerhalb von 4 Wochen nach dem Umpflanzen der Reisplanzensämlinge ausgeführt werden, wobei man das Wasser mit einer Wirkstoffdosis von ca. 2 bis 80 g pro Ar behandelt.

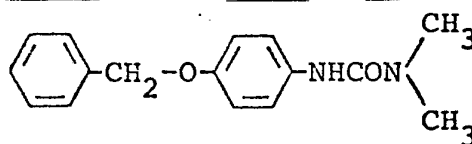
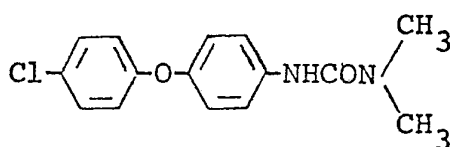
Die folgenden Beispiele zeigen typische Testdaten, welche die hervorragende herbizide Aktivität der N'-Phenyl-N-methylharnstoffe der Formel I beweisen. Die Nummern der Verbindungen entsprechen den in der obigen Liste angegebenen Nummern. Die Formeln der Vergleichsverbindungen werden im folgenden angegeben:



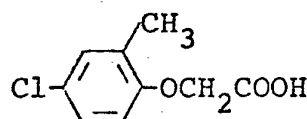
Vergleich (c)



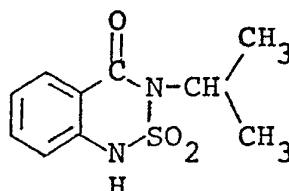
Chloroxuron

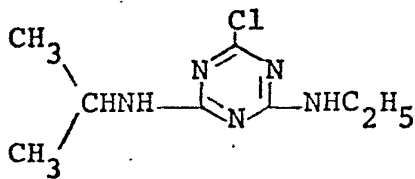
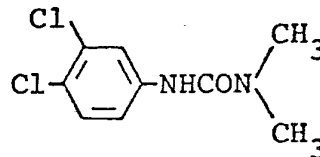
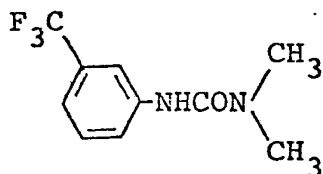
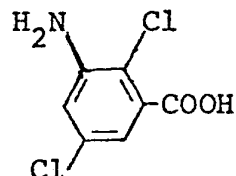
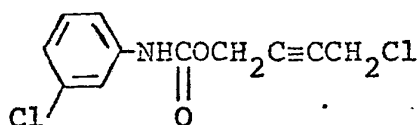
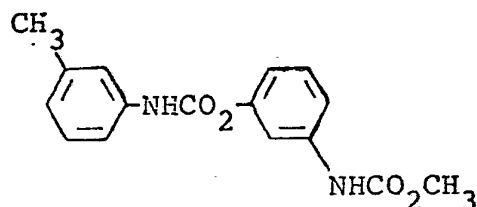
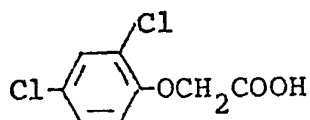


MCP



Bentazon



AtrazineDiuronFluometuronChlorambenBarbanPhenmedipham2,4-DBeispiel I

Herbizide Aktivität und Selektivität in bezug auf Reispflanzen unter Sumpfreisfeldbedingungen

1/5000 Ar-Wagnertöpfe wurden mit 1,5 kg Sumpfreisfelderde pro Topf gefüllt und unter überfluteten Bedingungen gehalten. Reispflanzensämlinge im dreiblättrigen Stadium werden in die Töpfe verpflanzt, und Hühnerhirsesenamen wurden in die Töpfe gesät, worauf man sie 5 Tage lang wachsen liess. Danach wurde die geplante Menge der Testverbindung auf die Wasserschicht aufgebracht. Für die Anwendung der Testverbindung wurde ihre geplante Menge zu einem Spritzpulver formuliert, mit Wasser verdünnt und mit Hilfe einer Pipette in einer Menge von 15 ml pro Topf auf die Wasserschicht aufgebracht. 25 Tage nach der

Anwendung erfolgte die Bewertung der herbiziden Aktivität und der Schädigung der Nutzpflanzen in bezug auf die gezüchteten Reispflanzen und die gezüchtete Hühnerhirse sowie in bezug auf «nutsedge» sowie breitblättrige Unkräuter, z. B. «pickerelweed», «false pimpernel» und «toothcup», die spontan aufliefen. Die Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben. Die herbizide Aktivität und die Schädigung der Nutzpflanzen wurden folgendermassen bewertet: Die oberirdischen Teile der Testpflanzen wurden abgeschnitten und gewogen; das Frischgewicht der behandelten Pflanzen, ausgedrückt als % des Frischgewichtes der unbehandelten Pflanzen, wurde berechnet; und die Schädigung der Nutzpflanzen und die herbizide Aktivität wurden nach dem in der folgenden Tabelle angegebenen Standard berechnet:

Bewertung	0	1	2	3	4	5
Grad der herbiziden Aktivität	Keine	Sehr gering (die Pflanzen erhalten sich von der Schädigung)	Gering	Mässig	Hoch	Vollständige Tötung
Frischgewicht (% des Frischgewichtes der unbehandelten Pflanzen)	100	99-81	80-51	50-21	20-1	0

Tabelle I

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffge- wicht, g/a)	Phyto- toxizität Reis- pflanzen	Herbizide Aktivität Hühner- hirse	Breitblätt- rige Un- kräuter	«Nut- sedge»
1	20	0	4	5	5
	10	0	3	4	5
2	20	1	5	5	5
	10	0	5	5	5
3	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
4	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
5	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
6	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
7	20	0	4	5	5
	10	0	4	5	5
8	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
9	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
10	20	0	4	5	5
	10	0	4	5	5
11	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
12	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
13	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
14	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
15	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
16	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	5
17	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	4
18	10	1	5	5	5
	5	0	5	5	5
	2,5	0	5	5	5
19	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	5
20	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
	2,5	0	5	5	5
21	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
22	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
23	20	1	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
24	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	5
25	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
	5	0	4	5	4

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffge- wicht, g/a)	Phyto- toxizität Reis- pflanzen	Herbizide Aktivität Hühner- hirse	Breitblätt- rige Un- kräuter	«Nut- sedge»
26	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
	2,5	0	5	5	5
27	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
	2,5	0	5	5	5
28	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	5
29	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	5
30	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	4
	5	0	3	5	4
31	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	5
32	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
	5	0	4	5	5
33	40	0	5	5	5
	20	0	5	5	4
	10	0	4	5	4
34	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	4
	5	0	4	5	4
35	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	3	5	4
36	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	4
	5	0	4	5	4
37	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	3	5	5
38	20	0	5	5	5
	10	0	4	5	5
	5	0	3	5	4
39	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	3	5	4
40	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	4
41	40	0	5	5	5
	20	0	5	5	5
	10	0	3	5	4
42	20	1	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	5
43	20	1	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	3
44	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	5	5	3
45	20	0	5	5	5
	10	0	5	5	5
	5	0	4	5	4

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffge- wicht, g/a)	Phyto- toxizität	Herbizide Aktivität	Reis- pflanzen	Hühner- hirse	Breitblätt- «Nut- rige Un- kräuter»
46	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
	5	0	4	5	5	5
47	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
	5	0	4	5	5	5
48	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
	5	0	4	5	5	5
49	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
	5	0	4	5	3	5
50	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
	5	0	4	5	4	5
51	40	0	5	5	5	5
	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	4	5
52	20	1	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
	5	0	5	5	5	5
53	10	0	5	5	5	5
	5	0	5	5	5	5
	2,5	0	5	5	5	5
54	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
	5	0	3	5	4	5
55	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
	5	0	4	5	4	5
56	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
57	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
58	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
59	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
60	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
61	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
62	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
63	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
64	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
65	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
66	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
67	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
68	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
69	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
70	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffge- wicht, g/a)	Phyto- toxizität	Herbizide Aktivität	Reis- pflanzen	Hühner- hirse	Breitblätt- «Nut- rige Un- kräuter»
71	20	1	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
72	20	1	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
73	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
74	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
75	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
76	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
77	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
78	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
79	20	0	4	5	5	5
	10	0	3	5	5	5
80	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
81	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
82	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
83	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
84	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
85	20	0	4	5	5	5
	10	0	3	5	5	5
86	20	1	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
87	20	0	4	5	5	5
	10	0	3	5	5	5
88	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
89	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
93	20	0	5	5	5	5
	10	0	5	5	5	5
95	20	0	4	5	5	5
	10	0	3	5	5	5
96	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
99	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
100	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
102	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
103	20	0	4	5	5	5
	10	0	3	5	5	5
104	20	0	5	5	5	5
	10	0	3	5	5	5
105	20	0	4	5	5	5
	10	0	3	5	5	5
106	20	0	5	5	5	5
	10	0	4	5	5	5
107	20	0	4	5	5	5
	10	0	4	5	5	5

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	Dosierung	Herbizide Aktivität									
Nr.	(Wirkstoffgewicht, g/a)	Spitzklette	Rettich	Bogenamarant	Gemeiner Gänsefuss	Nachtschatten	Sonnenblume	Purperwinde	«Large crabgrass»	Grüne Borstenhirse	Hühnerhirse
32	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
34	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	3	3	5
35	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
36	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
37	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
38	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	3
39	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
40	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
42	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
43	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	4
44	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
45	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5
	5	5	5	5	5	3	5	2	5	4	5
47	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	3	5	4	5
48	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
49	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	4	5	5	5	4	4
	5	5	5	5	5	3	5	5	5	3	4
50	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3	5
52	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
53	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5	3
54	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
55	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5	3	4	4

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoff- gewicht, g/a)	Herbizide Aktivität									
		Spitz- klette	Retlich	Bogen- amarant	Gemeiner Gänsefuss	Nacht- schatten	Sonnen- blume	Purper- winde	«Large crabgrass»	Grüne Bor- stenhirse	Hühner- hirse
56	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
57	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
58	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
59	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	4	3
60	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
61	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	4	4
62	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
63	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
64	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
65	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
68	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
69	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
70	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
71	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
72	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
73	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
74	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
75	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
76	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
77	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
78	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
79	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	4	3
80	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
81	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
83	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
84	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
85	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
86	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
87	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
88	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
91	20	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoff- gewicht, g/a)	Herbizide Aktivität									
		Spitz- klette	Rettich	Bogen- amarant	Gemeiner Gänsefuß	Nacht- schatten	Sonnen- blume	Purper- winde	«Large crabgrass»	Grüne Bor- stenhirse	Hühner- hirse
93	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
94	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
95	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
96	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
99	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
101	20	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
103	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
104	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
105	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
106	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
109	20	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	3	5
110	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
112	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5
113	20	5	5	5	5	5	5	5	4	4	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3
116	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
118	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
121	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
123	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	4	3
127	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	3	4
130	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	4	3
136	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
137	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
138	20	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
141	20	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	4	3
142	20	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
143	20	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	3	3
Vergleich	20	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
(a)	10	5	5	5	5	5	5	5	3	2	3
	5	4	5	5	5	4	5	5	1	2	2
Vergleich	20	5	5	5	5	5	5	4	4	4	4
(c)	10	4	5	5	5	5	4	4	3	2	3
Chloro- xuron	20	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
	10	5	5	5	5	5	5	5	3	4	3
	5	5	5	5	5	5	5	5	3	2	2
Bentazon	20	5	5	4	5	5	5	4	1	0	3
	10	5	5	3	5	5	5	2	0	0	1
	5	5	5	1	4	5	5	1	0	0	0

Beispiel III

Phytotoxizität in bezug auf Nutzpflanzen bei der Aufbringung auf die Blätter

1/5000 Ar-Wagnertöpfe wurden mit Berglandreisfelderde gefüllt, worauf die Samen von Mais, Weizen, Baumwolle, Sojabohnen und Zuckerrüben in getrennte Töpfe gesät wurden. Nach 2- bis 3-wöchiger Züchtung in einem Gewächshaus wurde die geplante Menge der Testverbindung mit Hilfe einer kleinen Handspritze von oben auf die Blätter der Testpflanzen gesprüht. Nach dem Besprühen wurden die Testpflanzen weitere 3 Wochen lang gezüchtet, worauf die Schädigung der Nutzpflanzen nach

dem in Beispiel I angegebenen Standard berechnet wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle III wiedergegeben. Bei der obigen Aufbringung auf die Blätter wurde die geplante Menge der Testverbindung zu einem emulgierbaren Konzentrat formuliert; dieses wurde in Wasser, das ein Netzmittel enthielt, dispergiert und in einer Menge von 5 Liter pro Ar versprüht. Die einzelnen Testpflanzen lagen im Zeitpunkt der Aufbringung im folgenden Wachstumsstadium vor: Mais im zweiblättrigen Stadium; Weizen im zweiblättrigen Stadium; Baumwolle im einblättrigen Stadium; Sojabohnen im zweiblättrigen Stadium; Zuckerrüben im zweiblättrigen Stadium.

Tabelle III

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffgewicht, g/a)	Phytotoxizität					
		Mais	Weizen	Reis- pflanzen	Baum- wolle	Soja- bohnen	Zucker- rüben
2	20	1	0	—	—	—	—
	10	1	1	—	—	—	—
	5	0	0	—	—	—	—
3	20	—	1	—	—	—	—
	10	—	0	—	—	—	—
	5	—	0	—	—	—	—
4	20	—	1	—	—	—	—
	10	—	1	—	—	—	—
	5	—	0	—	—	—	—
5	20	0	—	—	—	—	—
	10	0	—	—	—	—	—
	5	0	—	—	—	—	—
6	20	—	1	—	—	1	—
	10	—	1	—	—	1	—
	5	—	0	—	—	0	—
7	20	1	—	—	1	1	—
	10	0	—	—	1	1	—
	5	0	—	—	0	0	—
8	20	1	—	—	—	—	—
	10	0	—	—	—	—	—
	5	0	—	—	—	—	—
10	20	1	0	—	—	0	—
	10	1	0	—	—	0	—
	5	0	0	—	—	0	—
12	20	—	—	—	—	1	—
	10	—	—	—	—	0	—
	5	—	—	—	—	0	—
13	20	—	—	—	—	1	—
	10	—	—	—	—	1	—
	5	—	—	—	—	0	—
19	20	—	1	—	—	1	—
	10	—	0	—	—	0	—
	5	—	0	—	—	0	—
20	20	1	—	—	—	—	—
	10	0	—	—	—	—	—
	5	0	—	—	—	—	—
23	20	—	1	—	—	—	—
	10	—	1	—	—	—	—
	5	—	0	—	—	—	—
30	20	—	0	—	—	0	1
	10	—	0	—	—	0	0
	5	—	0	—	—	0	0
31	20	1	0	—	—	—	—
	10	1	0	—	—	—	—
	5	0	0	—	—	—	—
36	20	0	—	—	—	1	1
	10	0	—	—	—	0	1
	5	0	—	—	—	0	0

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffgewicht, g/a)	Phytotoxizität					
		Mais	Weizen	Reis- pflanzen	Baum- wolle	Soja- bohnen	Zucker- rüben
37	20	1	—	—	—	—	—
	10	0	—	—	—	—	—
	5	0	—	—	—	—	—
39	20	1	—	—	—	—	—
	10	0	—	—	—	—	—
	5	0	—	—	—	—	—
40	20	1	—	—	—	—	—
	10	1	—	—	—	—	—
	5	0	—	—	—	—	—
41	20	0	0	—	—	—	—
	10	0	0	—	—	—	—
	5	0	0	—	—	—	—
42	20	—	—	—	—	0	—
	10	—	—	—	—	0	—
	5	—	—	—	—	0	—
44	20	—	—	—	—	1	1
	10	—	—	—	—	1	0
	5	—	—	—	—	0	0
45	20	—	—	—	1	1	—
	10	—	—	—	1	0	—
	5	—	—	—	0	0	—
47	20	—	—	—	—	1	—
	10	—	—	—	—	1	—
	5	—	—	—	—	0	—
48	20	—	—	—	1	—	—
	10	—	—	—	1	—	—
	5	—	—	—	0	—	—
49	20	—	0	—	—	—	—
	10	—	0	—	—	—	—
	5	—	0	—	—	—	—
50	20	—	1	—	—	1	—
	10	—	0	—	—	0	—
	5	—	0	—	—	0	—
56	20	—	—	—	—	1	—
	10	—	—	—	—	1	—
57	20	—	0	0	—	1	—
	10	—	0	0	—	0	—
58	20	1	—	0	—	—	—
	10	0	—	0	—	—	—
59	20	0	0	0	1	1	—
	10	0	0	0	0	0	—
61	20	0	0	—	—	1	—
	10	0	0	—	—	0	—
62	20	1	0	—	—	—	1
	10	0	0	—	—	—	0
64	20	1	0	—	—	—	—
	10	0	0	—	—	—	—
68	20	—	0	—	—	—	—
	10	—	0	—	—	—	—
69	20	—	1	—	—	—	—
	10	—	0	—	—	—	—
70	20	—	0	1	—	—	—
	10	—	0	0	—	—	—
74	20	—	0	—	—	—	—
	10	—	0	—	—	—	—
75	20	—	0	—	—	—	—
	10	—	0	—	—	—	—
76	20	—	1	0	—	—	—
	10	—	0	0	—	—	—
77	20	—	1	0	—	1	—
	10	—	0	0	—	0	—

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffgewicht, g/a)	Phytotoxizität					
		Mais	Weizen	Reis- pflanzen	Baum- wolle	Soja- bohnen	Zucker- rüben
78	20	—	0	0	—	0	—
	10	—	0	0	—	0	—
79	20	1	—	—	0	0	—
	10	0	—	—	0	0	—
80	20	—	—	1	0	0	—
	10	—	—	0	0	0	—
82	20	—	—	—	0	0	—
	10	—	—	—	0	0	—
85	20	—	—	—	0	0	—
	10	—	—	—	0	0	—
86	20	—	—	1	—	—	—
	10	—	—	0	—	—	—
87	20	—	0	—	0	0	—
	10	—	0	—	0	0	—
88	20	—	0	0	—	—	—
	10	—	0	0	—	—	—
95	20	0	0	—	—	0	—
	10	0	0	—	—	0	—
96	20	—	0	0	—	0	—
	10	—	0	0	—	0	—
103	20	—	—	—	—	—	1
	10	—	—	—	—	—	1
104	20	—	0	—	—	—	1
	10	—	0	—	—	—	0
105	20	—	—	—	—	—	0
	10	—	—	—	—	—	0
106	20	1	0	—	—	0	0
	10	0	0	—	—	0	0
109	20	—	0	—	0	1	—
	10	—	0	—	0	0	—
141	20	—	0	—	0	1	—
	10	—	0	—	0	0	—
142	20	—	0	—	—	1	—
	10	—	0	—	—	0	—
Vergleich (a)	20	—	—	—	5	5	—
	10	—	—	—	5	5	—
	5	—	—	—	4	5	—
Vergleich (b)	20	—	—	—	5	5	—
	10	—	—	—	5	5	—
Vergleich (c)	20	—	—	—	5	3	—
	10	—	—	—	5	3	—
Atrazine	20	1	—	—	—	—	—
	10	1	—	—	—	—	—
	5	0	—	—	—	—	—
Diuron	20	5	5	—	—	—	5
	10	5	5	—	—	—	5
	5	3	4	—	—	—	5
Chloro- xuron	20	—	—	—	—	3	—
	10	—	—	—	—	2	—
	5	—	—	—	—	2	—
Fluo- meturon	20	—	—	—	3	—	—
	10	—	—	—	2	—	—
	5	—	—	—	0	—	—
2,4-D	20	—	1	—	—	—	—
	10	—	1	—	—	—	—
	5	—	0	—	—	—	—
Barban	20	—	3	—	—	—	—
	10	—	2	—	—	—	—
	5	—	1	—	—	—	—

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoffgewicht, g/a)	Phytotoxizität					
		Mais	Weizen	Reis- pflanzen	Baum- wolle	Soja- bohnen	Zucker- rüben
Phen- medipham	20	—	—	—	—	—	1
	10	—	—	—	—	—	1
	5	—	—	—	—	—	0
Bentazon (a)	20	—	—	0	—	1	5
	10	—	—	0	—	0	5
	5	—	—	0	—	0	—

15

Beispiel IV

Herbizide Aktivität und Selektivität in bezug auf Nutzpflanzen bei der Aufbringung auf die Erde

1/5000 Ar-Wagnertöpfe wurden mit Berglandreisfelderde gefüllt, worauf die Samen von Sojabohnen, Baumwolle, Mais, Weizen, Zuckerrüben, Reis, Bogenamarant, gemeinem Gänsefuss, Rettich, Portulak und «large crabgrass» in getrennte Töpfe ausgesät wurden. Die geplante Menge der Testverbindung wurde

25

zu einem Spritzpulver formuliert; dieses wurde in Wasser dispergiert und mit Hilfe einer kleinen Handspritze in einer Menge von 10 Liter pro Ar auf die Erdoberfläche gesprüht. Nach dem Besprühen wurden die Testpflanzen 20 Tage lang in einem Gewächshaus gehalten, worauf die Schädigung der Nutzpflanzen und die herbizide Aktivität bewertet wurden. Die Bewertung erfolgte nach dem in Beispiel I angegebenen Standard. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoff- gewicht, g/a)	Phytotoxizität						Herbizide Aktivität				
		Soja- bohne	Baum- wolle	Zucker- rüben	Mais	Weizen	Reis- pflanzen	Bogen- amarant	Gemeiner Gänsefuss	Rettich	Por- tulak	«Large crabgrass»
4	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	4	5
8	30	0	0	—	1	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
9	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
12	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	4
18	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
21	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
23	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	4
26	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	4
32	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	3
36	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	3
48	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	5
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	4
50	30	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	4
	20	0	0	—	0	0	—	5	5	5	5	4
56	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
57	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
58	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
62	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
63	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
64	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5

Tabelle IV (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirkstoff- gewicht, g/a)	Phytotoxizität		Zucker- rüben	Mais	Weizen	Reis- pflanzen	Herbizide Aktivität		Rettich	Por- tulak	«Large crabgrass»
		Soja- bohne	Baum- wolle					Bogen- amarant	Gemeiner Gänsefuss			
69	40	0	0	1	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
70	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
72	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
77	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
80	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
86	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
96	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
99	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
106	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
136	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	5
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	4	5
142	40	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
	20	0	0	0	0	0	0	5	5	5	5	4
Chlor- amben	20	0	4	—	3	1	—	2	2	0	5	3
	10	0	4	—	2	0	—	2	1	0	5	2
Diuron	20	5	3	—	5	5	—	5	5	5	5	5
	10	4	1	—	3	4	—	5	5	5	5	5

Beispiel V

Restliche Phytotoxizität

Kunststofftöpfe (35×25×10 cm) wurden mit Berglandreisfeld-
erde gefüllt. Die geplante Menge der Testverbindung wurde zu
einem Spritzpulver formuliert; dieses wurde in Wasser disper-
giert, worauf die Dispersion mit Hilfe einer kleinen Handspritze
in einer Menge von 5 Liter pro Ar über die Erde gesprüht wurde.
Man liess die Töpfe im Freien stehen; 1 Monat bzw. 3 Monate

³⁵ danach wurden Weizensamen und Sojabohnensamen in die
Töpfe gesät. Dann wurden die Testpflanzen im Freien gezüchtet,
worauf die oberirdischen Teile der Testpflanzen abgeschnitten
wurden. Das Trockengewicht der abgeschnittenen Pflanzenteile
wurde bestimmt und mit demjenigen der Pflanzen in unbehan-
⁴⁰ delten Töpfen, die unter den gleichen Bedingungen gezüchtet
worden waren, verglichen. Die Phytotoxizität wurde nach dem
gleichen Standard wie in Beispiel I bewertet. Die Ergebnisse sind
in Tabelle V wiedergegeben.

Tabelle V

Verbindung Nr.	Dosierung (Wirk- stoffgewicht, g/a)	Phytotoxizität bei Aussaat 1 Monat nach der Anwendung		Phytotoxizität bei Aussaat 3 Monate nach der Anwendung	
		Weizen	Sojabohnen	Weizen	Sojabohnen
96	40	0	0	0	0
	20	0	0	0	0
104	40	0	0	0	0
	20	0	0	0	0
106	40	0	0	0	0
	20	0	0	0	0
Atrazine	20	5	5	5	5
	10	5	5	5	5