



Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

202 090

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/40
A 01 N 37/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2410 525
(31) 81-12698

(22) 24.06.82
(32) 25.06.81

(44) 31.08.83
(33) FR

(71) siehe (73)

(72) AMBROSI, DOMINIQUE; REINACH HIRTZBACH; FRANCOIS DE, FR

(73) RHONE-POULENC AGROCHIMIE; LYON, FR

(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1510755 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) HERBIZIDES MITTEL

(57) Herbizide Mittel enthalten als Wirkstoff eine Benzylcarbamoylpyridinverbindung der allgemeinen Formel (I) und werden zur selektiven Unkrautvertilgung, insbesondere in Anpflanzungen von Weizen, Gerste, Baumwolle und Sonnenblumen eingesetzt. Eine herbizid wirksame Verbindung wird beispielsweise hergestellt, indem (I)N-(α -Methylbenzyl)acetoacetamid mit Methyl- β -aminocrotonat und Formaldehyd in Ethanol bei erhöhter Temperatur umgesetzt wird. Das Reaktionsprodukt, (d)1,4-Dihydro-3-N(α -methyl-benzyl)carbamoyl-5-methoxycarbonyl-2,6-lutidin wird aus Ethanol umkristallisiert. Durch Umsetzung mit Natriumnitrit in Eisessig wird diese Verbindung in das ebenfalls herbizid wirksame (d)3-Methoxycarbonyl-5-N-(α -methyl-benzyl)carbamoyl-2,6-lutidin überführt.

Titel der Erfindung:

Herbizides Mittel

5 Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung bezieht sich auf ein herbizides Mittel, das als Wirkstoff neue Verbindungen mit Amidgruppe, die sich von Pyridin ableiten, 10 enthält; das herbizide Mittel eignet sich insbesondere zur selektiven Unkrautvertilung in Baumwoll- und Sonnenblumenanpflanzungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

15

In der EU-PS 3105 werden als Wirkstoffe zum Schutz von Pflanzen Pyridinderivate mit Amidgruppe beschrieben, insbesondere das Dianilid, das sich von 3,5-Dicarboxy-2,6-dimethylpyridin 20 ableitet. Diese Verbindungen befriedigen aber nicht als Herbizide. Aus der FR-PS 998 225 sind Dihydropyridinderivate mit Amid- oder Estergruppe bekannt, die aber nach dieser Patentschrift nur als Bleichmittel oder optische 25 Aufheller für Textilerzeugnisse verwendet werden.

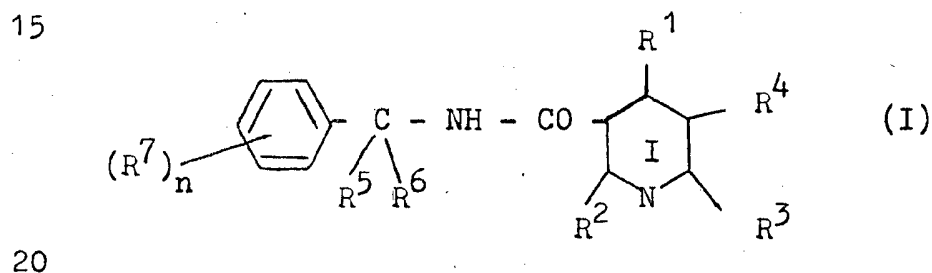
Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, ein herbizides Mittel bereitzustellen, das selektiv wirkt und als Wirkstoff ein Pyridinderivat enthält.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde gefunden, daß das Ziel mit Hilfe der erfindungsgemäß vorgesehenen neuen Verbindungen erreicht werden kann.

Die erfindungsgemäß als Wirkstoff vorgesehenen Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



in der:

R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, oder eine niedere Alkoxygruppe, oder für eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen,

R^4 eine organische Gruppe wie eine Carboxylgruppe gegebenenfalls in Form ihres Salzes oder Esters, oder die Cyanogruppe, oder eine niedere Cyanoalkylgruppe oder eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R^5 und R^6 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine
niedere Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine
Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen
bilden, wobei einer der beiden Substituenten
5 R^5 und R^6 außerdem die Cyanogruppe sein kann,

R^7 ein Halogenatom oder eine niedere Alkylgruppe,
oder eine niedere Alkoxygruppe, oder eine niedere
Alkenylgruppe, oder eine niedere Alkenyloxy-
10 gruppe ist, wobei diese verschiedenen Gruppen
Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy gegebenen-
falls halogeniert sein können, oder eine Nitro-,
Cyano- oder eine gegebenenfalls substituierte
Aminogruppe bedeutet, oder zwei R^7 zusammen
15 eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen bilden können und

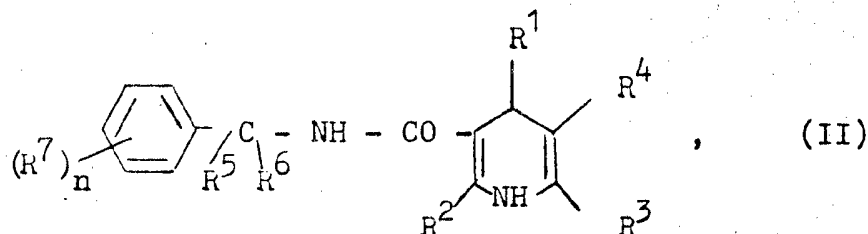
n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist mit der Maß-
gabe, daß, wenn $n \geq 1$ die verschiedenen Sub-
20 stituenten R^7 untereinander gleich oder ver-
schieden sein können.

Der Heterozyklus  steht für einen stick-
stoffhaltigen, 6-gliedrigen Heterozyklus, der
25 2 oder 3 ungesättigte Bindungen bzw. Doppel-
bindungen enthalten kann.

Im Sinne der Beschreibung bedeutet das Adjektiv
"niedere" im Zusammenhang mit einer organischen
30 Gruppe, daß diese Gruppe höchstens 6 Kohlen-
stoffatome enthält (C_1-C_6).

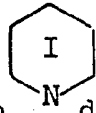
Die ungesättigte, stickstoffhaltige hetero-
cyclische Gruppe  kann im einzelnen ein
35 Pyridinring oder ein Dihydropyridin-
ring sein.

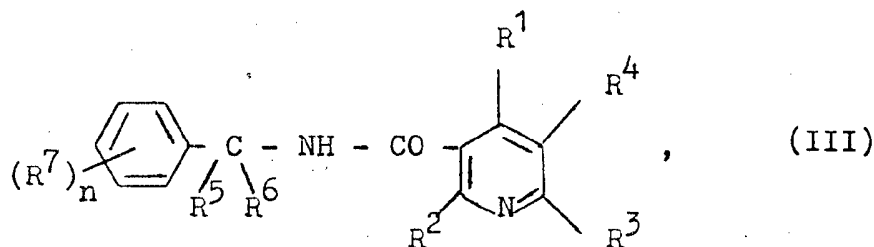
Steht diese heterocyclische Gruppe für einen Dihydropyridinring, dann entsprechen die erfindungsgemäß als Wirkstoffe vorgesehenen neuen Verbindungen der allgemeinen Formel



in denen die verschiedenen Substituenten R^1 bis R^7 sowie n die oben gegebene Bedeutung haben.

15
20

Steht die heterocyclische Gruppe  für einen Pyridinring, so entsprechen die erfindungsgemäß als Wirkstoffe vorgesehenen Verbindungen der allgemeinen Formel



in der die verschiedenen Substituenten R^1 bis R^7 sowie n die oben angegebene Bedeutung haben.

30

Die erfindungsgemäß als Wirkstoffe vorgesehenen Verbindungen können auch als tautomere Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorliegen.

Vorteilhafterweise hat der Substituent R^4 , wenn die erfindungsgemäß vorgesehene Verbindung als Salz oder Ester vorliegt, eine der folgenden Bedeutungen:

5

Eine ein Salz bildende Gruppe COOH , wobei das Salz annehmbar ist für landwirtschaftliche Zwecke; als salzbildende Komponenten kommen eine mineralische Base wie Natronlauge oder

10

Kalilauge oder eine organische Base, beispielsweise ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin, insbesondere ein Mono-, Di- oder Trialkylamin infrage, oder

15

die Gruppe COOR^8 , wobei R^8 eine niedere Alkylgruppe ist.

Vorteilhafterweise kann der Substituent R^7 , wenn er eine substituierte Aminogruppe be-

20

deutet, ein oder zwei niedere Alkylgruppen (gleich oder verschieden) enthalten oder eine Gruppe $-\text{CO}-R^9$, in der R^9 eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine niedere Alkylamino- oder Dialkylaminogruppe bedeutet, in der jede

25

Alkylgruppe, gleich oder verschieden, jeweils bis zu maximal 6 Kohlenstoffatome enthält.

Unter den Verbindungen der Formel (I) bilden bestimmte eine bevorzugte Klasse. Es sind die

30

Verbindungen, bei denen

R^1 ein Wasserstoffatom ist,

R^2 und R^3 unabhängig voneinander für die

35

Methylgruppe, die Methoxygruppe oder eine niedere Alkoxyalkylgruppe stehen,

R^4 die Gruppe $COOR^8$ bedeutet, wobei R^8 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält (beispielsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe ist, so daß R^4 dann eine Methyl- oder Ethylcarboxylatgruppe ist)
5 oder eine niedere Cyanoalkyl- oder Alkoxyalkylgruppe,

R^5 und R^6 jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten oder eines von ihnen für die Methylgruppe
10 steht oder zusammen eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bilden,

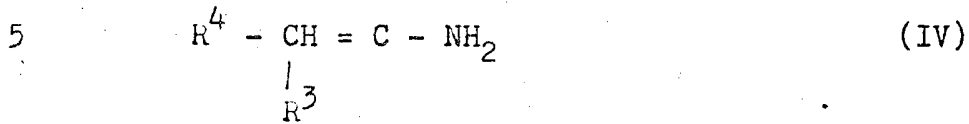
R^7 ein Halogenatom, insbesondere Chlor- oder Fluoratom, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4
15 Kohlenstoffatomen wie die Methyl- oder Ethylgruppe und gegebenenfalls halogeniert wie die Trifluormethylgruppe oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und

20 n 0, 1 oder 2 bedeutet.

Je nach Beschaffenheit dieser Substituenten treten die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Form des Racemats oder ihrer optisch aktiven
25 Antipoden auf. Vor allem wenn R^5 und R^6 verschieden sind, liegen zwei Formen optischer Isomere vor, die ebenfalls unter die Erfindung fallen. Die optischen Isomeren, die die gleiche optische Konfiguration wie (1)-Dimethylbenzylamin aufweisen, werden bevorzugt.
30

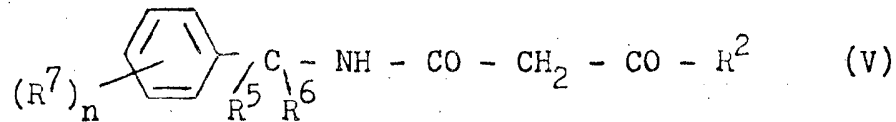
Die erfindungsgemäß als Wirkstoffe vorgesehenen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können mit Hilfe des nachfolgend beschriebenen Ver-

fahrens hergestellt werden: ein Aldehyd der allgemeinen Formel $R^1\text{-CHO}$ wird mit einer Aminoethylenverbindung der allgemeinen Formel (IV)



und mit einem Keto-amid der allgemeinen Formel (V)

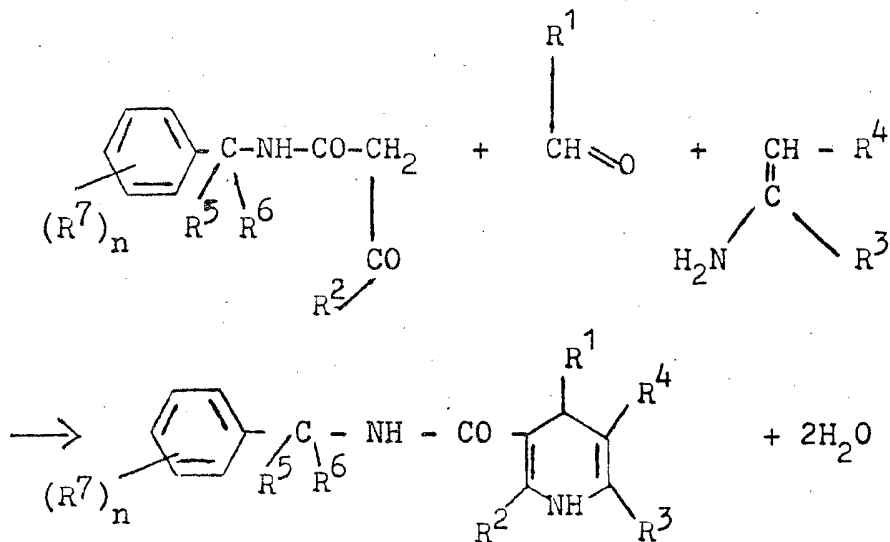
10



15

umgesetzt, wobei in den angegebenen Formeln R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und R^7 sowie n die oben gegebene Bedeutung haben.

20 Die Reaktion verläuft nach folgenden Schema:



Die Reaktionstemperatur liegt allgemein im Bereich von +10 °C bis zur Zersetzungstemperatur der Reaktionspartner und/oder Reaktionsprodukte. Temperaturen im Bereich von 15 bis 100 °C sind
5 allgemein gut geeignet. Die Reaktion verläuft exotherm; man kann zunächst bei Raumtemperatur arbeiten, die Temperatur steigt im Verlauf der Reaktion von selbst an. Man kann auch bei Siedetemperatur des Reaktionsmediums arbeiten, d. h.
10 bei Rückflußtemperatur des Lösungsmittels, wenn in Gegenwart eines Lösungsmittels gearbeitet wird.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) erfolgt vorteilhafterweise
15 in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, d. h. eines Lösungsmittels, das mit den Reaktionspartnern und/oder Reaktionsprodukten nicht chemisch reagiert.

20 Als geeignete Lösungsmittel kommen die gebräuchlichen organischen, protischen oder aprotischen Lösungsmittel infrage, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere
25 Benzol, Toluol und Xylol; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Octan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, Methylcyclohexan; Halogenkohlenwasserstoffe wie 1,2-Dichlor-
ethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff;
30 niedere Alkanole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, tert.-Butylalkohol; Ether, insbesondere Diethylether; Nitrile, insbesondere Acetonitril, Amide, insbesondere Dimethylformamid und Ketone, insbesondere Aceton und
35 Methylisobutylketon.

Sehr bequem erfolgt die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (II), indem man die verschiedenen Reaktionspartner in Gegenwart des Lösungsmittels zur Reaktion bringt. Vorteilhafterweise wird dabei das Ketoamid der allgemeinen Formel (V) und die Aminoethylenverbindung der allgemeinen Formel (IV) in dem gewählten Lösungsmittel gelöst und dann der Aldehyd R^1CHO auf die erhaltene Lösung einwirken gelassen.

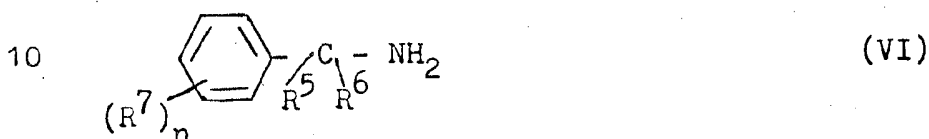
Die verschiedenen Reaktionspartner werden vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen miteinander umgesetzt. Man kann aber auch jeweils um 10 bis zu 30 mol-% von den stöchiometrischen Mengen abweichen.

Die Konzentration der Reaktionspartner im Reaktionsmedium macht üblicherweise mehr als 5 Gew.-% aus; die obere Grenze ist durch die Löslichkeit dieser Verbindungen gegeben. Konzentrationen von 10 bis 40 Gew.-% sind allgemein gut geeignet.

Nach beendeter Reaktion wird die entstandene Verbindung der allgemeinen Formel (II) von dem Reaktionsgemisch abgetrennt, mit Hilfe üblicher Arbeitsweisen, meist durch einfaches Auskristallisierenlassen durch Abkühlen.

Die optischen Isomeren der erfindungsgemäß als Wirkstoff vorgesehenen Verbindungen können mit Hilfe beliebig bekannter Verfahren hergestellt werden. Ein Verfahren besteht darin, daß man die racemischen Gemische in

ihre optischen Antipoden auftrennt. Ein bequemer
Verfahren besteht darin, daß als Reaktionspartner
ein optisch aktives Ketoamid der allgemeinen
Formel (V) eingesetzt wird, das sich seinerseits
5 von einem optisch aktiven Amin der allgemeinen
Formel (VI)



ableitet.

15 Bei der Herstellung der Verbindungen der allge-
meinen Formel (II) erfolgt keine optische Um-
kehr, so daß vorteilhafterweise Amine der allge-
meinen Formel (VI) ausgewählt werden, die die
20 gleiche Konfiguration aufweisen, wie die ange-
strebte Verbindung.

Der Aldehyd R^1CHO und der Reaktionspartner
der allgemeinen Formel (IV) sind allgemein
25 bekannte Verbindungen und sogar handelsüblich.
Das Ketoamid der allgemeinen Formel (V) kann
beispielsweise mit Hilfe eines Verfahrens be-
schrieben in "Organic Syntheses, Coll."
Bd. 3, S. 10 ausgehend von den entsprechenden
30 Ausgangsverbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß als Wirkstoffe vorgesehenen
Verbindungen der allgemeinen Formel (III)
können entsprechend dem nachfolgend beschrie-
35 benen Verfahren hergestellt werden:

Charakteristisch für dieses Verfahren ist, daß man ein Dihydropyridin der allgemeinen Formel (II) dehydriert. Diese Dehydrierung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise gemäß
5 Chemical Reviews 1972, Bd. 72, Nr. 1, S. 31,
d. h. entweder

durch Einwirkung eines Oxidationsmittels wie Salpetersäure, salpetrige Säure (die allgemein
10 in situ durch Umsetzung von Natriumnitrit mit Essigsäure gebildet wird), Chromsäure, Jod oder Schwefel oder Kaliumpermanganat, oder

Erhitzen des Dihydropyridins der allgemeinen
15 Formel (II), gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators für die Dehydrierung wie beispielsweise Palladium.

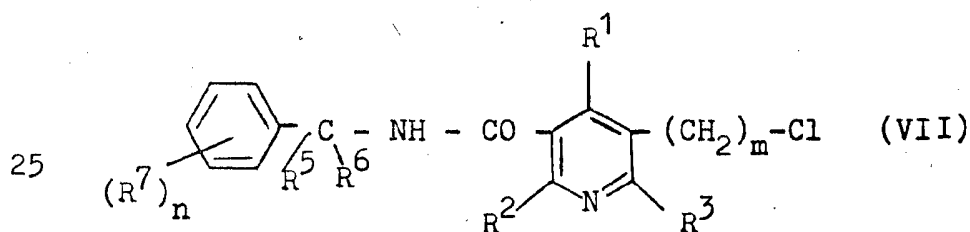
Bei manchen der hergestellten Verbindungen hat
20 man zusätzlich beobachtet, daß die Dehydrierung des Dihydropyridins zum entsprechenden Pyridin manchmal spontan erfolgt, an der freien Luft oder unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, und zwar ab Raumtemperatur, ohne Einsatz von Katalysator, nach
25 mehr oder wenig langer Zeit (beispielsweise beim Auflösen in Essigsäure bei einer Temperatur zwischen 20 und 50 °C).

30 Vorteilhafterweise erfolgt der Übergang des Dihydropyridins der allgemeinen Formel (II) zum Pyridin der allgemeinen Formel (III) mittels Einwirkung von Natriumnitrit auf eine Suspension des Dihydropyridins der allgemeinen Formel (II) in Essigsäure. Da
35

die Reaktion exotherm verläuft, wird vorzugsweise das Reaktionsgemisch gekühlt, so daß sein Temperatur 25 °C nicht übersteigt.

- 5 Auch bei der Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) ausgehend von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) erfolgt keine optische Umlagerung, so daß die Verbindungen der allgemeinen Formel (II) und
10 die daraus hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (III) die gleiche optische Konfiguration aufweisen.

- Die Verbindungen, die der allgemeinen Formel (III) entsprechen, in der R⁴ eine Cyanoalkylgruppe bedeutet und die anderen Substituenten die gleiche Bedeutung wie in der Formel (III) haben können, lassen sich durch Einwirkung von Natriumcyanid auf ein Chloralkylpyridin der allgemeinen Formel (VII) herstellen:
15
20



in der m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet.

30

Diese Umsetzung erfolgt vorteilhafterweise in wässrigem Medium, bei gewöhnlicher Temperatur.

- 35 Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

in denen R^4 die Bedeutung Alkoxyalkylgruppe hat und die übrigen Substituenten die gleichen Bedeutungen wie oben angegeben haben, können durch Einwirkung eines Alkalimetallalkanolats auf ein Chloralkylpyridin der allgemeinen Formel (VII) hergestellt werden.

Diese Reaktion wird vorteilhafterweise mit einem wasserfreien Alkanol, beispielsweise mit Methanol ausgeführt, das mit Natrium wasserfrei gemacht worden ist.

Die Verbindung der allgemeinen Formel (VI) kann ausgehend von einer Verbindung der allgemeinen Formel (III), in der R^4 eine Methoxycarbonylgruppe bedeutet, hergestellt werden, in dem diese Methoxycarbonylgruppe in eine Hydroxyalkylgruppe überführt wird, beispielsweise mittels Reduktion mit einem Lithiumaluminiumhydrid, und anschließend die Hydroxyalkylgruppe in eine Chloralkylgruppe umgewandelt wird durch Einwirkung eines Halogenierungsmittels wie beispielsweise SOCl_2 .

In analoger Weise können die Verbindungen der allgemeinen Formel (II), bei denen R^4 eine Cyanoalkyl- oder Alkoxyalkylgruppe bedeutet, ausgehend von Verbindungen der allgemeinen Formel (II), bei denen R^4 für die Methoxycarbonylgruppe steht, hergestellt werden.

In der Praxis werden die erfindungsgemäß als Wirkstoff vorgesehenen Verbindungen

selten alleine eingesetzt. Meist werden sie in den herbiziden Mitteln mit festen oder flüssigen Trägern und grenzflächenaktiven Mitteln kombiniert, wie sie in der Landwirtschaft gebräuchlich sind.

- 5 Besonders geeignet sind die gebräuchlichen inerten Träger und die gebräuchlichen grenzflächenaktiven Mittel.

- 10 Die herbiziden Mittel können auch noch andere Komponenten enthalten, beispielsweise Schutzkolloide, Haftmittel, Dickungsmittel, thixotrope Mittel, Penetrationsmittel, Stabilisatoren, Abfangmittel u. a. m. sowie weitere bekannte Wirkstoffe mit schädlingsbekämpfenden Eigen-
- 15 schaften, vor allem Insektizide, Fungizide und Herbizide oder mit Eigenschaften, die das Wachstum der Pflanzen begünstigen, vor allem Düngemittel, oder mit das Pflanzenwachstum regulierenden Eigenschaften. Ganz allgemein
- 20 lassen sich die erfindungsgemäß als Wirkstoff vorgesehenen Verbindungen mit allen festen oder flüssigen Zusätzen kombinieren, die für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln üblich sind.

- 25 Die Anwendungsdosen bzw. Aufwandsmengen für die erfindungsgemäß vorgesehenen Wirkstoffe schwanken innerhalb weiter Grenzen und hängen vor allem davon ab, um welche Unkräuter es
- 30 sich handelt und in welchem Ausmaße die Anpflanzungen davon befallen sind.

Allgemein enthalten die erfindungsgemäßen

herbiziden Mittel üblicherweise 0,05 bis 95 Gew.-% einer oder mehrerer der als Wirkstoff vorgesehenen Verbindungen, 1 bis 94,95 Gew.-% eines oder mehrerer fester oder flüssiger Träger sowie
5 gegebenenfalls 0,1 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer grenzflächenaktiver Mittel.

Als Träger werden in der vorliegenden Beschreibung organische und anorganische Stoffe
10 natürlicher oder synthetischer Herkunft bezeichnet, mit denen der Wirkstoff kombiniert wird, um seine Anwendung auf die Pflanze, auf das Saatgut oder auf den Boden zu erleichtern. Dieser Träger ist somit allgemein inert und
15 muß landwirtschaftlich verträglich sein, vor allem verträglich für die behandelte Pflanze. Der Träger kann ein Feststoff sein wie Tone, natürliche oder synthetische Silicate, Kieselsäure, Harze, Wachse, feste Düngemittel u. a. m.;
20 oder er ist flüssig, wie Wasser, Alkohole, Ketone, Erdölfraktionen, aromatische oder paraffinische Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, verflüssigte Gase u. a. m.

25 Das grenzflächenaktive Mittel kann ein Emulgiermittel, ein Dispergiermittel oder ein Netzmittel sowie ionisch oder nichtionisch sein. Beispiele hierfür sind Salze von Polyacrylsäuren, Salze von Lignosulfonsäuren, Salze
30 von Phenolsulfonsäuren oder Naphthalinsulfonsäuren, Polykondensationsprodukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen oder Fettsäuren oder Fettaminen, substituierte Phenole, vor allem Alkylphenole oder Arylphenole, Salze von

Sulfobernsteinsäureestern, Taurinderivate, vor allem Alkyltaurate, Ester aus Phosphorsäure und Alkoholen oder polyoxyethylierten Phenolen. Die Anwesenheit mindestens eines grenzflächen-
5 aktiven Mittels ist allgemein notwendig, wenn der Wirkstoff und/oder der inerte Träger nicht wasserlöslich sind und das Hilfsmittel für die Anwendung Wasser ist.

- 10 Zur Anwendung gelangen die erfindungsgemäßen Mittel allgemein in den gebräuchlichen unterschiedlichen festen und flüssigen Formen.

Beispiele für feste Mittel sind Pulver für
15 Stäubemittel oder für Dispersion mit einem Gehalt an Verbindung der allgemeinen Formel (I) bis zu 100 % sowie Granulate, die vor allem durch Extrusion, durch Verpressen, durch Imprägnieren eines granulierten Trägers oder
20 durch Granulieren eines Pulvers erhalten werden; der Gehalt an Verbindung der allgemeinen Formel (I) in diesen Granulaten beträgt in diesen letzteren Fällen 0,5 bis 80 %.

25 Beispiele für flüssige Mittel oder Mittel die bei der Anwendung flüssig sind, sind Suspensionskonzentrate, netzbare Pulver (oder Pulver zum Zerstäuben) und die Pasten.

30 Die konzentrierten Suspensionen, die für Spritzmittel dienen, werden so hergestellt, daß man ein beständiges fließfähiges Produkt erhält, in dem sich die einzelnen Komponenten

- nicht absetzen; sie enthalten üblicherweise 10 bis 75 % Wirkstoff, 0,5 bis 15 % grenzflächenaktives Mittel, 0,1 bis 10 % thixotrope Mittel, 0 bis 10 % weitere Zusätze wie Antischaummittel, Korrosionsschutzmittel, Stabilisatoren, Penetrationsmittel, Haftmittel und als Träger Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in der der Wirkstoff wenig löslich oder nicht löslich ist. Bestimmte feste organische Stoffe oder anorganische Salze können indem Träger gelöst werden, um zusätzlich der Sedimentation entgegen zu wirken oder als Frostschutzmittel für das Wasser.
- 15 Die netzbaren Pulver (für Spritzpulver) werden üblicherweise so angesetzt, daß sie 20 bis 95 % Wirkstoff enthalten, sowie zusätzlich zum festen Träger 0 bis 5 % eines Netzmittels, 3 bis 10 % eines Dispergiermittels und, wenn erforderlich, 0 bis 10 % eines oder mehrerer Stabilisatoren und/oder andere Zusätze wie Penetrationsmittel, Haftmittel, Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung, Farbstoffe usw.
- 25 Zur Herstellung der Spritzpulver bzw. netzbaren Pulver werden die Wirkstoffe in entsprechenden Mischern innig mit den weiteren Zusätzen vermischt und das Ganze wird in 30 Mühlen oder anderen Zerkleinerungsvorrichtungen vermahlen. Man erhält auf diese Weise Spritzpulver, die sich vorteilhaft benetzen und in Suspension bringen lassen. Sie können in jeder gewünschten Konzentration in Wasser 35 suspendiert werden; diese Suspensionen

eignen sich besonders gut zur Anwendung auf die Blätter der Pflanzen.

5 Anstelle der netzbaren Pulver kann man Pasten herstellen. Die Bedingungen und Modalitäten der Herstellung und des Gebrauchs dieser Pasten sind analog der Bedingungen und Modalitäten wie sie für die netzbaren Pulver bzw. Spritzpulver eingehalten werden müssen.

10 Wie bereits gesagt, können die erfindungsgemäßen Mittel Dispersionen sein, die beispielsweise durch Verdünnen eines netzbaren Pulvers mit Wasser erhalten werden. Derartige
15 Mittel, die mit Wasser verdünnt sind und dann auf die Kulturen bzw. Anpflanzungen aufgebracht werden, bezeichnet man als Spritzbrühen.

20 Alle diese Dispersionen oder wässrigen Emulsionen oder Spritzbrühen lassen sich mit Hilfe beliebig bekannter Mittel auf die Anpflanzungen aufbringen, die von Unkräutern oder Ungräsern befreit werden sollen; meist
25 werden die Mittel gespritzt; die Aufwandddosis liegt allgemein bei 100 bis 200 Liter Spritzbrühe je Hektar.

Die Granulate, die zur Bodenbehandlung dienen,
30 werden allgemein so hergestellt, daß ihre Abmessungen 0,1 bis 2 mm betragen; sie können mittels Agglomerieren oder Imprägnieren hergestellt werden. Vorzugsweise enthalten die Granulate 1 bis 25 % Wirkstoff und 0 bis 10 %

Zusätze wie Stabilisatoren, Mittel zur Steuerung der Abgabegeschwindigkeit, Bindemittel und Lösungsmittel.

- 5 Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel werden vor allem in Anpflanzungen von Baumwolle, Sonnenblumen, Weizen und Gerste angewandt. Je nach dem wird auf die Pflanzen und/oder auf den Boden des Bereiches, der von Unkraut be-
- 10 freit werden soll, eine wirksame Menge mindestens eines der erfindungsgemäß vorgesehenen Wirkstoffe in Form des herbiziden Mittels aufgebracht. Allgemein führen Aufwandmengen von 0,1 bis 10 kg/ha Wirkstoff zu guten Ergeb-
- 15 nissen, wobei natürlich die Wahl der Wirkstoffmenge abhängt von der Intensität des Problems, das gelöst werden soll, von den klimatischen Bedingungen und von den in Betracht gezogenen Nutzpflanzen. Die Behandlung erfolgt allgemein vor dem Auflaufen der Nutzpflanzen und der Unkräuter, oder auch vor der Aussaat der Nutzpflanzen, wobei das herbizide Mittel dann in den Boden eingearbeitet wird. In einigen Fällen können mit bestimmten
- 25 Wirkstoffen auch gute Ergebnisse im Rahmen der Nachauflaufbehandlung erzielt werden. Andere Anwendungsmöglichkeiten kommen ebenfalls infrage. So kann man die Wirkstoffe vor dem Pikieren der Nutzpflanzen auf den
- 30 Boden aufbringen, mit oder ohne Einarbeiten in den Boden.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eignen sich sowohl für 1-jährige, wie auch

35 für mehrjährige Nutzpflanzen. Im letzteren

Falle wird das herbizide Mittel vorzugsweise lokalisiert, beispielsweise in den Reihen zwischen den Nutzpflanzen angewandt.

- 5 Die folgenden Ausführungsbeispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Die Wirkungsweise der erfindungsgemäß vorgesehenen Wirkstoffe wird in den Anwendungsbeispielen a) und b) dargelegt. Die daran anschließenden Herstellungswegen A bis E erläutern die Herstellung von Verbindungen, die als Wirkstoffe getestet wurden, wobei das zur Charakteristik dienende Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20}$ in Dimethylformamid bestimmt worden ist. In den Tabellen 1 bis 5 sind diese Wirkstoffe mit ihren physikalischen Daten aufgelistet; in den Tabellen 6 bis 12 sind die bei der Anwendung der herbiziden Mittel erzielten Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

20

Ausführungsbeispiele

1. Netzbares Pulver:

	Wirkstoff	50 %
25	Calciumlignosulfonat (Entflockungsmittel)	5 %
	Isopropyl-naphthalinsulfonat (anionisches Netzmittel)	1 %
	Kieselsäure, zur Verhinderung der Klumpenbildung	5 %
30	Kaolin (Füllstoff)	39 %

2. Netzbares Pulver:

	Wirkstoff	80 %
--	-----------	------

	Natriumalkylnaphthalinsulfonat	2 %
	Natriumlignosulfonat	2 %
	Kieselsäure zur Verhinderung der Klumpenbildung	3 %
5	Kaolin	13 %
3. Netzbares Pulver:		
	Wirkstoff	50 %
	Natriumalkylnaphthalinsulfonat	2 %
10	Methylcellulose geringer Viskosität	2 %
	Diatomeenerde	46 %
4. Netzbares Pulver:		
	Wirkstoff	90 %
15	Natriumdioctylsulfosuccinat	0,2 %
	synthetische Kieselsäure	9,8 %
5. Spritzpulver mit 70 % Wirkstoff:		
	Wirkstoff	700 g
20	Natriumdibutyl-naphthylsulfonat	50 g
	Kondensationsprodukt aus Naphthalin-sulfonsäure, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd im Verhältnis 3:2:1	30 g
	Kaolin	100 g
25	Kreide aus der Champagne	120 g
6. Spritzpulver mit 40 % Wirkstoff:		
	Wirkstoff	400 g
	Natriumlignosulfonat	50 g
30	Natriumdibutyl-naphthalinsulfonat	10 g
	Kieselsäure	540 g

7. Spritzpulver mit 25 % Wirkstoff:		
	Wirkstoff	250 g
	Calciumlignosulfonat	45 g
5	Gemisch aus gleichen Mengen Kreide aus der Champagne und Hydroxyethyl- cellulose	19 g
	Natriumdibutyl-naphthalinsulfonat	15 g
	Kieselsäure	195 g
	Kreide aus der Champagne	195 g
10	Kaolin	281 g
8. Spritzpulver mit 25 % Wirkstoff:		
	Wirkstoff	250 g
15	Isooctylphenoxy-polyoxyethylen- ethanol	25 g
	Gemisch aus gleichen Gewichts- mengen Kreide aus der Champagne und Hydroxyethylcellulose	17 g
	Natriumaluminiumsilicat	543 g
20	Kieselgur	165 g
9. Spritzpulver mit 10 % Wirkstoff: :		
	Wirkstoff	100 g
25	Gemisch aus Natriumsalzen von gesättigten Fettsäuresulfaten	30 g
	Kondensationsprodukt aus Naphthalin- sulfonsäure und Formaldehyd	50 g
	Kaolin	820 g
30	10. Granulat:	
	Wirkstoff	50 g
	Epichlorhydrin	2,5 g
	Cetyl-polyglykolether	2,5 g
	Polyethylenglykol	35 g
35	Kaolin (Korngröße 0,3 bis 0,8 mm)	910 g.

Anwendungsbeispiel a): Vorauflaufbehandlung
der Pflanzen.

5 In 9 x 9 x 9 cm große Töpfe, die mit leichter
Ackererde gefüllt waren, wurden Saatkörner
ausgesät, deren Anzahl sich nach der Pflanzen-
art und der Dicke des Saatkorns richtete.

10 Die Saatkörner wurden dann mit einer etwa
3 mm dicken Erdschicht bedeckt und diese
Erdschicht wurde befeuchtet. Anschließend
wurden die Töpfe mit einer Spritzbrühe be-
handelt, die den Wirkstoff, der geprüft
werden sollte, in der in Betracht gezogenen
15 Konzentration enthielt; die Dosis entsprach
einer Aufwandmenge von 500 l/ha.

20 Die Spritzbrühe war hergestellt worden durch
Verdünnen eines netzbaren Pulvers der nach-
folgenden Zusammensetzung mit einer vorge-
gebenen Menge Wasser:

	Wirkstoff	20 %
	inertester fester Träger: Kaolinit	69 %
25	grenzflächenaktives Mittel (Ent- flockungsmittel): Calciumligno- sulfonat	5 %
	grenzflächenaktives Mittel (Netz- mittel): Natrium-isopropyl- naphthalinsulfonat	1 %
30	Kieselsäure als Mittel zur Ver- hinderung der Klumpenbildung	5 %.

35 Dieses netzbare Pulver war durch Vermischen
der Komponenten und Vermahlen auf eine mittlere

Korngröße unter 40 μ m erhalten worden. Je nach der Wirkstoff-Dosis in der Spritzbrühe betrug die Aufwandmenge des Wirkstoffes 0,5 bis 8 kg/ha.

- 5 Die behandelten Töpfe wurden dann in Wannen gestellt und von unten bewässert, sowie während 35 Tagen bei Raumtemperatur unter 70 % relativer Feuchte gehalten.
- 10 Nach 35 Tagen wurde die Anzahl lebender Pflanzen je Topf ausgezählt, und zwar sowohl in den behandelten Töpfen, als auch in einem zu Kontrollzwecken mit einem Spritzpulver ohne Wirkstoff behandelten Topf. Die prozentuale Verteilung
- 15 der behandelten Pflanzen wurde mit Bezug auf die unbehandelten Töpfe bestimmt. 100 %-ige Verteilung bedeutet, daß die in Betracht gezogene Pflanzenart vollständig zerstört worden war; 0 % Verteilung bedeutet, daß die Anzahl
- 20 lebender Pflanzen in dem behandelten Topf gleich war der Anzahl Pflanzen in dem Kontrolltopf.

Für die verschiedenen Versuche wurden folgende Pflanzen verwendet:

Ungräser:

	Flughafer (<i>Avena fatua</i>)	AF
	Fingergras (<i>Digitaria sanguinalis</i>)	DS
30	Hühnerhirse (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	EC
	Raygras (<i>Lolium multiflorum</i>)	LM
	Riesenfuchsschwanz (<i>Setaria faberii</i>)	SF
	Fuchsschwanz (<i>Alopecurus myosuroides</i>)	AM

Unkräuter:

	Weißer Gänsefuß (<i>Chenopodium</i> sp)	CHE
	Saatwucherblume (<i>Chrysanthemum segetum</i>)	CHR
	Schwarzer Nachtschatten (<i>Solanum nigrum</i>)	SN
5	Ackersenf (<i>Sinapis arvensis</i>)	SA
	Vogelmiere (<i>Stellaria media</i>)	ST

Monocotyle Nutzpflanzen:

	Weizen (<i>Triticum sativum</i>)	TS
10	Mais (<i>Zea mays</i>)	ZM
	Gerste (<i>Hordeum vulgare</i>)	HV
	Reis (<i>Oryza sativa</i>)	OS

Dicotyle Nutzpflanzen:

15	Raps (<i>Brassica oleacea</i>)	BO
	Baumwolle (<i>Gossypium barbadense</i>)	GB
	Bohnen (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	PH
	Soja (<i>Glycine max</i>)	GM
	Sonnenblume (<i>Helianthus annuus</i>)	HA

20

Die Ergebnisse dieser Voraufarbeitungsbehandlungen sind in der folgenden Weise in den Tabellen zusammengefaßt:

- 25 Tabelle (6) Ungräser - Verbindungen der allgemeinen Formel (II)
Tabelle (7) Nutzpflanzen - Verbindungen der allgemeinen Formel (II)
Tabelle (8) Unkräuter - Verbindungen der allgemeinen Formel (III)
30 Tabelle (9) Nutzpflanzen - Verbindungen der allgemeinen Formel (III).

Anwendungsbeispiel b): Nachauflaufbehandlung
der Pflanzen.

5 In 9 x 9 x 9 cm große Töpfe, die mit leichter
Ackererde gefüllt waren, wurden Saatkörner aus-
gesät, deren Anzahl von der Pflanzenart und
der Dicke des Saatkornes abhingen. Die Saat-
körner wurden dann mit einer etwa 3 mm dicken
10 Erdschicht bedeckt und auskeimen gelassen,
bis die Pflänzchen 5 bis 10 cm hoch waren.

Darauf wurden die Töpfe mit einer Spritzbrühe
behandelt in einer Menge, die einer Aufwand-
menge von 500 l/ha entsprach; die Spritzbrühe
15 enthielt den Wirkstoff, der geprüft werden
sollte, in der gewünschten Konzentration.

Die Spritzbrühe war in gleicher Weise wie im
Anwendungsbeispiel a) hergestellt worden.
20

Je nach Wirkstoffkonzentration der Spritzbrühe
betrug die Wirkstoff-Dosis 2 bis 8 kg/ha.

Die behandelten Töpfe wurden dann in Wannen
25 gestellt und von unten bewässert, sowie
während 30 Tagen bei Raumtemperatur unter
70 % relativer Feuchte gehalten.

30 Nach 30 Tagen wurde die Anzahl der überlebenden
Pflanzen in den mit Spritzbrühe behandelten
Töpfen gezählt und mit der Anzahl Pflanzen
in einem Topf verglichen, der zu Kontroll-
zwecken unter den gleichen Bedingungen, jedoch
mit einer Spritzbrühe ohne Wirkstoff, behandelt

worden war. Auf diese Weise wurde die prozentuale
Vertilgung der behandelten Pflanzen, bezogen
auf die unbehandelte Kontrollprobe, bestimmt.
100 %-ige Vertilgung bedeutet, daß alle Pflanzen
5 zerstört worden waren; 0 % Vertilgung bedeutet,
daß die Anzahl lebender Pflanzen in diesem be-
handelten Topf gleich war derjenigen in dem
zu Kontrollzwecken behandelten Topf.

10 Die Versuche wurden mit den im Anwendungsbei-
spiel a) angegebenen Pflanzenarten ausgeführt.

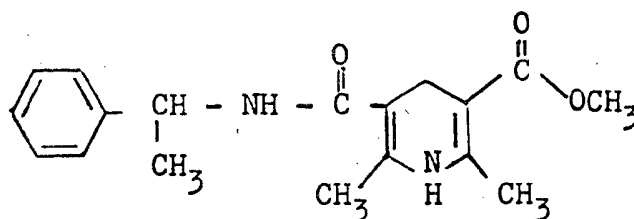
Die Ergebnisse sind in den Tabellen (10) und
(12) für die Verbindungen der allgemeinen
15 Formel (II) und in den Tabellen (11) und (12)
für die Verbindungen der allgemeinen Formel (III)
angegeben.

Der Vergleich der Tabellen (6) bis (12) zeigt
20 die ausgezeichnete herbizide Aktivität der
erfindungsgemäß vorgesehenen Wirkstoffe ge-
genüber der Mehrzahl der behandelten Ungräser
und Unkräuter und ihre selektive Wirkung ge-
genüber den in Betracht gezogenen Nutzpflanzen.

25

Herstellungsweise A:

(d) 1,4-Dihydro-3-N(α -methylbenzyl)carbamoyl-5-
methoxycarbonyl-2,6-lutidin (rechtsdrehende
30 Verbindung Nr. 21) der Formel



In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und zentralem mechanischem Rührwerk wurden aufgegeben:

- 5 112 g (0,546 mol) (1)N-(α -Methylbenzyl)acetoacetamid,
69 g (0,6 mol) Methyl- β -aminocrotonat,
110 ml Ethanol.
- 10 Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 35 °C erwärmt. Sobald die Reaktionspartner gelöst waren, ließ man 60 ml einer wässrigen, 30 gew.-%-igen Formaldehydlösung (etwa 0,6 mol) einlaufen. Die Reaktion
- 15 verlief exotherm und die Temperatur stieg spontan auf 75 °C an. Das Reaktionsgemisch wurde dann während 60 Minuten unter Rückfluß erhitzt.
- 20 Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert. Man erhielt ein Gemisch, das die angestrebte Verbindung enthielt sowie als Nebenprodukt 1,4-Dihydro-3,5-dimethoxycarbonyl-2,6-lutidin, das durch Kondensation
- 25 von 2 mol Methyl- β -aminocrotonat und 1 mol Formaldehyd entstanden war.

Nach Umkristallisation aus Ethanol (5 ml/g) erhielt man 22 g der angestrebten Verbindung.

- 30 Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte (1)N-(α -Methylbenzyl)acetoacetamid: 13 %;
Fp 180 °C; Summenformel $C_{18}H_{22}N_2O_3$; $[\alpha]_D^{20}$ 128 °.

Das als Ausgangsverbindung eingesetzte (1)N-

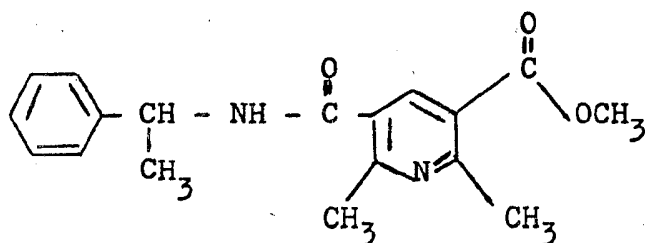
(α -Methylbenzyl)acetoacetamid war durch Einwirkung von (1) α -Methylbenzylamin auf Diketen entsprechend der in "Organic Syntheses Coll." Bd. 3, S. 10" für die Herstellung von Acetoacetanilid beschriebenen Methode erhalten worden.

In gleicher Weise wurden ausgehend von den entsprechenden Ausgangsverbindungen die Verbindungen Nr. 1 bis 31 hergestellt, für die die Formeln, Schmelzpunkte und Ausbeuten in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben sind.

Die Verbindungen der Tabelle 1 sowie die Verbindung 31 der Tabelle 3 bilden keine optischen Isomeren. Die Verbindungen Nr. 20 sowie 24 bis 30 sind racemisch, ebenso wie das als Ausgangsverbindung verwendete Amin. Die Verbindung 21 ist wie bereits oben beschrieben optisch aktiv. Die Verbindung 22 ist optisch aktiv und wurde ausgehend von einem Amin in Form des optisch reinen und linksdrehenden Isomeren hergestellt. Die Verbindung Nr. 23 ist optisch aktiv und wurde ausgehend von einem Amin in Form des optisch reinen und rechtsdrehenden Isomeren hergestellt.

Herstellungsweise B:

30 Herstellung von (d)3-Methoxycarbonyl-5-N-(α -methylbenzyl)carbamoyl-2,6-lutidin (Verbindung Nr. 70) der Formel



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Kühler, Thermometer und mechanischem Rührer wurden vorgelegt:

- 5 5 g (0,015 mol) Verbindung Nr. 21 und 40 ml Essigsäure.

- 10 Das Reaktionsgemisch wurde auf 16 °C gekühlt und in kleinen Portionen mit 1,1 g (0,015 mol) Natriumnitrit versetzt.

- 15 Die Reaktion verlief exotherm und wurde durch Kühlen in einem Eisbad gesteuert, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 25 °C anstieg.

- 20 Nach 30 Minuten langem Rühren bei 20 bis 25 °C wurde das Gemisch auf Eis ausgegossen und mit 50 ml konzentriertem Ammoniak neutralisiert. Dann wurde 2 mal mit jeweils 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 5 g rohe Verbindung. Diese wurde über 150 g Kieselsäure filtriert und mit einem Gemisch aus Methylenchlorid und Aceton im Volumenverhältnis 85:15 eluiert. Man erhielt

3,2 g Verbindung, die spontan kristallisierte. Nach dem Waschen mit Ether erhielt man 2,3 g der angestrebten Verbindung in Form eines weißen Pulvers.

5

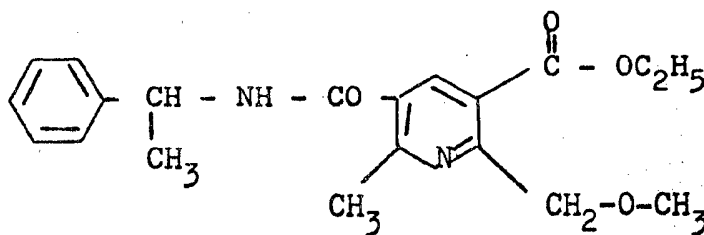
Fp 129 °C; Ausbeute ausgehend von dem Dihydro-
lutidin: 46 %; Summenformel $C_{18}H_{20}N_2O_3$;
 $[\alpha]_D^{20} = + 30^\circ$.

10

In gleicher Weise wurden ausgehend von den entsprechenden Ausgangssubstanzen die Verbindungen Nr. 51 bis 87 hergestellt. Die Formeln, Schmelzpunkte und erzielten Ausbeuten sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengefaßt. Die Verbindungen der Tabellen 4 und 5, in denen die Substituenten R^5 und R^6 gleich sind, bilden keine optischen Isomeren. Die anderen Verbindungen mit Ausnahme der Verbindungen 59, 60 und 70 waren racemisch, ebenso wie das jeweilige Amin von dem ausgegangen wurde; die Verbindungen 59, 60 und 70 waren optische Isomere ebenso wie das jeweilige Amin, von dem ausgegangen worden war; das letztere war rechtsdrehend bzw. linksdrehend bzw. linksdrehend. Die $[\alpha]_D^{20}$ Werte für die Verbindungen 59, 60 und 70 lauten -16° , $+18^\circ$ und $+30^\circ$.

30 Herstellungsweise C:

Herstellung von 2-Methyl-3-N-(α -methylbenzyl)-
carbonyl-5-ethoxycarbonyl-6-methoxymethyl-
pyridin (Verbindung Nr. 88) der Formel



In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 3,8 g Ethyl-3-amino-4-methoxycrotonat, 6 g (S)-N-(α -Methylbenzyl)acetoacetamid und 50 ml Ethanol vorgelegt. Nach dem die Reaktionspartner in Lösung gegangen waren, wurden 4 ml einer wässrigen, 30 %-igen (Gewicht/Volumen) Formaldehydlösung zugegeben, entsprechend etwa 40 mmol. Die Reaktion war nach 1-stündigem Sieden unter Rückfluß bei etwa 80 °C beendet. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch eingeengt und dann in 200 ml Aceton gelöst. Das Ganze wurde durch Zugabe einer wässrigen Lösung aus 4 g Kaliumpermanganat (25 mmol) in 100 ml Wasser oxidiert.

Nach beendeter Reaktion wurde das entstandene Mangandioxid abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Die organische Phase wurde eingeengt und dann über 150 g Kieselsäure filtriert und mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Ethylacetat und Hexan eluiert.

Man erhielt auf diese Weise 32 g der angestrebten Verbindung in Form eines viskosen gelben Öls. Ausbete 38 %.

Das als Ausgangsverbindung eingesetzte Ethyl-3-amino-4-methoxycrotonat war durch Einwirkenlassen von konzentriertem Ammoniak auf Ethylmethoxyacetat in Ethanol erhalten worden.

5

Das Ethylmethoxyacetat war wie folgt hergestellt worden:

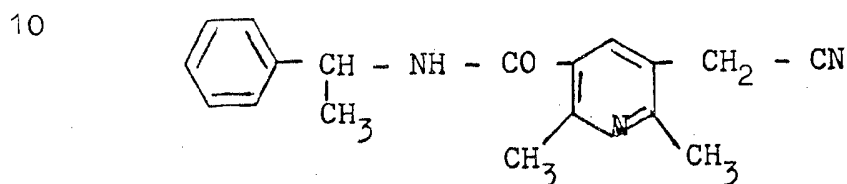
- 10 In einem 1 Liter Dreihalskolben mit mechanischem
Rührwerk, Thermometer, Kühler und Tropftrichter
wurden 47 g Ethyl-tert.-butylmalonat hergestellt
nach Organic Syntheses Coll. Bd. IV, S. 417 vor-
gelegt. Es wurden 350 ml Ethylether und dann
28,5 g (0,25 mol) Magnesiummethylat zugegeben.
15 Nach 1-stündigem Rühren unter Rückfluß wurde
langsam Methoxyacetylchlorid zugegeben, wobei
das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von
etwa 20 °C gekühlt wurde. Nach beendeter Zugabe
wurde das Gemisch während einer Stunde unter
20 Rückfluß erhitzt.

- Nach Abkühlen auf 10 °C wurde das Ganze mit
150 ml 2n Schwefelsäure hydrolisiert. Die
organische Phase wurde durch Dekantieren abge-
25 trennt, mit Natriumbicarbonatlösung, Wasser
und Salzlösung gewaschen und über Natriumsulfat
getrocknet. Nach dem Einengen wurde das er-
haltene Öl in 500 ml Toluol gelöst, mit 1 g
p-Toluolsulfonsäure versetzt und das Ganze
30 unter Rückfluß erwärmt, bis kein Isobuten und
kein CO₂ mehr freigesetzt wurde. Nach dem Ab-
kühlen, Waschen mit Natriumbicarbonatlösung
und Trocknen über Natriumsulfat wurde die
organische Phase eingeengt und dann im Wasser-
35 strahlvakuum destilliert. Man erhielt 12 g

Verbindung Nr. 88; Ausbeute 30 %.

Herstellungsweise D:

- 5 Herstellung von (S)3-N-(α -Methylbenzyl)carbamoyl-
5-cyanomethyl-2,6-dimethylpyridin (Verbindung Nr. 89)
der Formel



- Die Herstellung erfolgte in mehreren Stufen aus-
gehend von (S)3-N-(α -Methylbenzyl)carbamoyl-
5-methoxycarbonyl-2,6-dimethylpyridin, das
20 weiter oben als Verbindung Nr. 78 beschrieben
ist.

- In einem Dreihalskolben mit mechanischem
zentralem Rührer, Kühler, Thermometer und
25 Tropftrichter wurden 500 ml wasserfreies Tetra-
hydrofuran vorgelegt und dann 14 g Lithium-
aluminiumhydrid zugegeben. Nach dem Abkühlen
auf 5 bis 10 °C ließ man langsam 50 g Ver-
bindung Nr. 78 in 300 ml Tetrahydrofuran zu-
30 laufen. Nach beendeter Zugabe wurde das Re-
aktionsgemisch 45 Minuten bei 25 bis 30 °C
gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktions-
gemisch mit 14 ml Wasser und 14 ml einer
wässrigen 15 %-igen Natronlauge und schließlich
35 mit 42 ml Wasser hydrolisiert. Die organische

Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und dann filtriert; man erhielt 45 g (S)3-N-(α -Methylbenzyl)carbamoyl-5-hydroxymethyl-2,6-dimethylpyridin mit Fp 141 °C.

5

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, mechanischem Rührer, Kühler und Thermometer wurden 45 g dieses erhaltenen 5-Hydroxymethylpyridins in 1 Liter Methylenchlorid vorgelegt; dann ließ man 32 g Thionylchlorid zulaufen und erhitzte das Ganze 30 Minuten unter Rückfluß.

10

Nach dem Abkühlen wurde mit 170 ml 4n Natronlauge neutralisiert. Nach dem Dekantieren, Trocknen und Einengen der organischen Phase erhielt man nach Reinigung 37,6 g (S)3-N-(α -Methylbenzyl)carbamoyl-5-chlormethyl-2,6-dimethylpyridin, das bei 165 °C schmolz.

15

In einem 1 Liter Erlenmeyer-Kolben wurden in der Wärme (50 °C) 12 g dieses erhaltenen 5-Chlormethylpyridins in 500 ml Ethanol gelöst. Dann ließ man eine Lösung aus 5,8 g Natriumcyanid in 100 ml Wasser zulaufen.

25

Nach 24 Stunden bei 50 °C wurde im Vakuum eingeengt; dann wurden 300 ml Methylenchlorid und 100 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abdekantiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Produkt wurde über 150 g Kieselsäure filtriert und mit einem Gemisch aus Methylenchlorid/Ethylether/Methanol (10:10:1) eluiert. Man erhielt 10,2 g (S)3-N-(α -Methylbenzyl)carbamoyl-5-cyanomethyl-2,6-dimethyl-

30

35

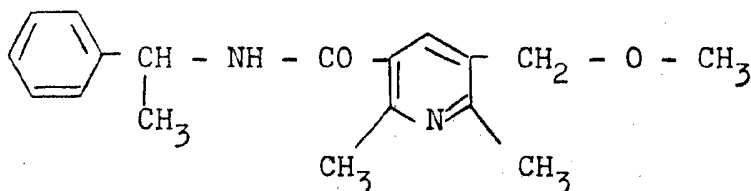
pyridin (Verbindung Nr. 89) in Form weißer Kristalle, die bei 146 °C schmolzen. Ausbeute 82 %, bezogen auf das 5-Chlormethylpyridin.

5

Herstellungsweise E:

Herstellung von (S)3-N-(α -Methylbenzyl)carbamoyl-5-methoxymethyl-2,6-dimethylpyridin (Verbindung Nr. 90) der Formel

15



20 In einem 250 ml Kolben wurden 21 g (S)3-N-(α -Methylbenzyl)carbamoyl-5-chlormethyl-2,6-dimethylpyridin, dessen Herstellung oben unter Herstellungsweise D beschrieben ist, in 500 ml wasserfreiem Methanol vorgelegt. Nach dem Auflösen ließ man eine Lösung aus 500mg Natrium

25 in 50 ml Methanol zulaufen.

Nach 2-stündigem Erhitzen unter Rückfluß war die Reaktion beendet. Das Ganze wurde eingengt und dann in 200 ml Methylenchlorid und

30 100 ml Wasser gelöst. Die organische Phase wurde abdekantiert, getrocknet und eingengt. Man erhielt 1,8 g angestrebte Verbindung, die bei 125 °C schmolz.

In gleicher Weise wurde ausgehend von den entsprechenden Verbindungen (S) 3-N-(α -Methylbenzyl)-carbamoyl-5-ethoxymethyl-2,6-dimethylpyridin (Verbindung Nr. 91) hergestellt, die bei 130 °C
5 schmolz.

Tabellen: 1 bis 12

Tabelle 1

Verbindungen der allgemeinen Formel (II):

 $R^1 = H; R^2 = R^3 = -CH_3; R^4 = -COOR^8;$
 $R^5 = R^6 = H$

Verbindung Nr.	R^8	$(R^7)_h$ 	Fp °C	Ausbeute %
1	- CH ₃	C ₆ H ₅ -	156	17
2	- C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -	101	49
3	- CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	186	11
4	- C ₂ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	135	30
5	- C ₂ H ₅	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	119	23
6	- C ₂ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	114	22
7	- CH ₃	o-Cl-C ₆ H ₄ -	128	30
8	- C ₂ H ₅	o-Cl-C ₆ H ₄ -	134	30
9	- CH ₃	m-Cl-C ₆ H ₄ -	162	25
10	- C ₂ H ₅	m-Cl-C ₆ H ₄ -	130	20
11	- CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄ -	184	23
12	- C ₂ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄ -	145	28
13	- CH ₃	o-F-C ₆ H ₄ -	155	15
14	- CH ₃	p-F-C ₆ H ₄ -	178	8
15	- C ₂ H ₅	p-F-C ₆ H ₄ -	144	25
16	- C ₂ H ₅	o,p-Cl ₂ C ₆ H ₄ -	151	18

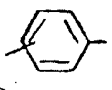
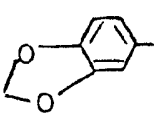
Verbindungen der allgemeinen Formel (II): $R^1=H; R^2=R^3=-CH_3; R^4=-COOR^8;$ $R^5=R^6=H$				
Verbindung Nr.	R^8	$(R^7)_n$ 	Fp °C	Ausbeute %
17	$-C_2H_5$	$m,p-Cl_2C_6H_4-$	133	28
18	$-C_2H_5$	$m-CF_3-C_6H_4-$	165	11
19	$-CH_3$		157	14

Tabelle 2

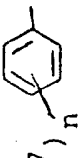
Verbindungen der allgemeinen Formel (II): $R^1=H$; $R^2=R^3=-CH_3$; $R^4=-COOR^5$; $R^5=H$; $R^6=-CH_3$ dl = racemisch; d = rechtsdrehend; l = linksdrehend					
Verbindung Nr.	R^8	$(R^7)_n$ 	optische Isomerie der Amin-Ausgangs- verbindung	Fp °C	Ausbeute %
20	- CH ₃	C ₆ H ₅ -	dl	186	19
21	- CH ₃	C ₆ H ₅ -	l	180	13
22	- C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -	l	139	19
23	- C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	d	145	10
24	- C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ -	dl		
25	- CH ₃	O-CH ₃ -C ₆ H ₅	dl	145	13
26	- C ₂ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄ -	dl	163	21
27	- C ₂ H ₅	p-F-C ₆ H ₄ -	dl	167	35
28	- C ₂ H ₅	o,p-Cl ₂ C ₆ H ₄ -	dl	123	25
29	- C ₂ H ₅	m,p-Cl ₂ C ₆ H ₄ -	dl	126	20

Tabelle 3

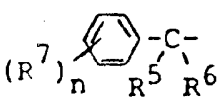
Verbindungen der all- gemeinen Formel (II): $R^1=H; R^2=R^3=-CH_3; R^4=COOR^8$				
Verbin- dung Nr.	R^8	$(R^7)_n$ 	Fp °C	Ausbeute %
30	$-C_2H_5$	$C_6H_5-CH-CH-(CH_3)_2$	100	36
31	$-C_2H_5$	$C_6H_5-\begin{matrix} C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad CH_2 \end{matrix}$	139	13

Tabelle 4

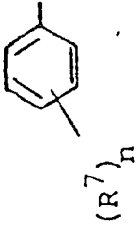
Verbin- dung Nr.	Verbindungen der allge- meinen Formel (III):					R ¹ = H ; R ² = R ³ = -CH ₃ ; R ⁴ = -COOR ⁸	
	R ⁸	R ⁵	R ⁶		Fp °C	Ausbeute %	
51	-C ₂ H ₅	H	H	O-Cl-C ₆ H ₄ -	134	80	
52	-CH ₃	H	H	O-Cl-C ₆ H ₄ -	129	70	
53	-C ₂ H ₅	H	H	m-Cl-C ₆ H ₄ -	117	60	
54	-C ₂ H ₅	H	H	p-F-C ₆ H ₄ -	132	40	
55	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	p-Cl-C ₆ H ₄ -	150	51	
56	-C ₂ H ₅	H	H	m-CF ₃ -C ₆ H ₄ -	144	28	
57	-C ₂ H ₅			C ₆ H ₅ -	118	43	
58	-C ₂ H ₅	H	H	p-Cl-C ₆ H ₄ -	133	32	
59	-C ₂ H ₅	H	-Cl ₃	C ₆ H ₅ -	90	15	
60	-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	C ₆ H ₅ -	86	32	

Tabelle 4 (Forts.)

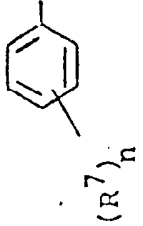
Verbin- dung Nr.	Verbindungen der allge- meinen Formel (III):					R ¹ = H ; R ² = R ³ = R ⁴ = -COOR ⁸	
	R ⁸	R ⁵	R ⁶		Fp OC	Ausbeute %	
61	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	O-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	113	63	
62	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	O,p-Cl ₂ C ₆ H ₃ -	135	56	
63	-CH ₃	H	-CH ₃	O-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	177	89	
64	-CH ₃	H	H	p-F-C ₆ H ₄	107	30	
65	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	p-F-C ₆ H ₄ -	62	59	
66	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	m,p-Cl ₂ C ₆ H ₃ -	132	58	

Tabelle 5

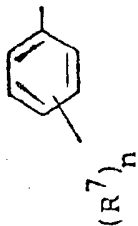
Verbindungen der allgemeinen Formel (III):								R ¹ = H ; R ² = R ³ = -CH ₃ ; R ⁴ = -COOR ⁸	
Verbindung Nr.	R ⁸	R ⁵	R ⁶		R ²	Fp °C	Ausbeute %		
67	-C ₂ H ₅	H	H	m,p-Cl ₂ C ₆ H ₃ -	-CH ₃	129	54		
68	-CH ₂ H ₅	H	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	-CH ₃	145	47		
69	-C ₂ H ₅	H	H	o,p-Cl ₂ C ₆ H ₃ -	-CH ₃	149	62		
70	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	C ₆ H ₅ -	-CH ₃	129	46		
71	-C ₂ H ₅	H	-CH ₃	2,5-Dichlorphenyl	-CH ₃	160	9		
72	-C ₂ H ₅	H	H	m,CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	-CH ₃	136	56		
73	-C ₂ H ₅	H	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	-CH ₃	132	95		
74	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	C ₆ H ₅ -	-CH ₃	137	35		

Tabelle 5 (Forts.)

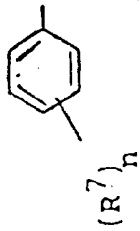
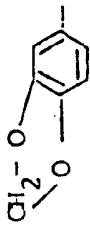
Verbindungen der allgemeinen Formel (III):								R ¹ = H ; R ² = R ³ = -CH ₃ ; R ⁴ = -COOR ⁸	
Verbindung Nr.	R ⁸	R ⁵	R ⁶	 (R ⁷) _n	R ²	Fp °C	Ausbeute %		
75	-C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₅ -	-CH ₃	99	53		
76	-CH ₂ H ₅	H	-CH ₃	C ₆ H ₅ -	-CH ₃	122	30		
77	-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅ -	-CH ₃	107	50		
78	-CH ₃	H	-CH ₃	C ₆ H ₅ -	-CH ₃	116	32		
79	-CH ₃	H	H	p-Cl-C ₆ H ₄ -	-CH ₃	156	42		
80	-CH ₃	H	H	m-Cl-C ₆ H ₄ -	-CH ₃	165	38		
81	-CH ₃	H	H	o-F-C ₆ H ₄ -	-CH ₃	130	32		
82	-CH ₃	H	H		-CH ₃	152	28		

Tabelle 5 (Forts.)

Verbindungen der allgemeinen Formel (III):								R ¹ = H ; R ² = R ³ = -CH ₃ ; R ⁴ = -COOR ⁸	
Verbindung Nr.	R ⁸	R ⁵	R ⁶	 (R ⁷) _n	R ²	Fp °C	Ausbeute %		
83	-CH ₃	H	H	m-F-C ₆ H ₄ -	-CH ₃	149	40		
84	-CH ₂ H ₅	H	H	O-Cl ₃ O-C ₆ H ₄	-CH ₃	109	36		
85	-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅ -	-CH ₃	126	24		
86	-CH ₃	H		m-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	-CH ₃	183	43		
87	-Cl ₃	H		p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	-CH ₃	146	34		

241052 5

Tabelle 5 (Forts.)

Verbin- dung Nr.	Verbindungen der allge- meinen Formel (III):				Ausbeute %
	R^3	R^4	$R^1 = H, R^2 = -CH_3, R^5 = H, R^6 = -CH_3, n = 0$	Fp. °C	
88	$-CH_2-O-CH_3$	$-COOC_2H_5$		Öl	30
89	$-CH_3$	$-CH_2-CN$		146	88
90	$-CH_3$	$-CH_2-O-CH_3$		125	86
91	$-CH_3$	$-CH_2-O-C_2H_5$		130	76

Tabelle 6

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter (Voraufbehandlung)										
		AF	DS	EC	LM	SF	AM	CHE	SN	SA	ST	CHR
1	8	100		100	100			100		100		
	2	0	100	50	80	100	90	100	98	85	100	30
2	8	100		100	100			100		100		
	2	0	100	0	0	100	10	100	100	100	100	90
	0,5	0	100	0	0	80	0	98	100	0	90	80
4	2	20	90	30				100		100		
5	1	20		95	80			100		100		
6	1	20		100	90			100		100		
7	8	100		100	100			100		100		
	2	0	100	50	90	100	98	100	100	0	100	90
8	8	95		100	100			100		100		
	1	0	100	0	0	100	0	100	100	98	100	60
10	8	95		100	100			100		100		
	2	0	100	80	80	100	60	100	100	20	100	95
12	8	100		100	100			100		100		
	1	0	100	50	30	98	30	100	100	0	100	80
	0,5	0	100	0	0	98	10	100	100	0	100	60
13	8	70		90	100			100		100		
14	8	100		100	100			100		100		
15	8	100		100	100			100		100		
	1	0	100	60	60	100	80	100	100	90	100	95
16	8	70		100	98			100		100		
	1	0	100	0	0	98	10	100	98	0	100	0
17	2	20		50	30			100		100		
	1	0	98	0	0	80	0	100	100	0	100	0

Tabelle 6 (Forts.)

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter (Voraufbehandlung)										
		AF	DS	EC	LM	SF	AM	CHE	SN	SA	ST	CHR
18	8	100		100	100			100		100		
21	1 und 8	100		100	100			100		100		
22	8	100		100	100			100		100		
	0,5	10	100	90	40	100	70	100	100	85	100	90
23	8	20		90	20			100		70		
	4	0	100	15	0	100	0	100	100	10	60	80
24	8	100		100	100			100		100		
	1	5	100	90	80	100	60	100	100	60	100	90
25	8	80		100	100			100		100		
26	8	100		100	100			100		100		
	1	0	100	80	50	100	80	100	100	98	100	90
27	2	90		100	95			100		100		
28	8	90		100	70			100		100		
	0,5	0	95	0	0	95	10	98	100	0	100	0
29	8	20		100	20			100		100		
	2	0	100	20	0	98	5	100	100	0	100	0
30	8	0		20	20			100		30		
31	8	100		100	100			100		100		
	0,5	0	100	20	30	100	20	100	100	70	100	70

Tabelle 7

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Nutzpflanzen (Vorauflaufbehandlung)								
		TS	ZM	HV	OS	BO	GB	PU	GM	HA
1	8							0		
	2	30	5	5	0		0	0	20	0
2	8							50		
	2	0	0	0	0		0	0	0	0
	0,5	0	0	0	0	10	0	0	0	0
4	2							0		
5	1							0		
6	1							30		
7	8							0		
	2	0	10	0	0		0	0	0	0
8	8							0		
	1	0	0	0	0		0	0	0	0
10	8							0		
	2	0	10	5	15		0	0	0	0
12	8							100		
	1	0	0	10	0		0	0	0	0
	0,5	0	0	0	5	10	0	0	0	0
13	8							0		
14	8							100		
15	8							30		
	1	0	0	0	10	20	0	30	5	0
16	8							0		
	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	4	0	0	0	5		0	0	20	0

Tabelle 7 (Forts.)

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Nutzpflanzen (Voraufbehandlung)								
		TS	ZM	HV	OS	BO	GB	PU	GM	HA
17	1	0	0	0	0	5	0	0	20	0
22	8									
	0,5	10	30	0	10		0	30	0	0
23	8							30		
	4	0	0	0	0		30	0	50	0
24	8							30		
	1	5	10	0	5		0	0	20	0
25	8									
26										
	1	5	5	0	10	20	0	30	20	0
27	2							0		
28	0,5	0	0	0	30	5	0	0	20	0
29	2	0	0	0	10		0	0	10	0
30	8							0		
31	8							0		
	0,5	0	0	0	0		0	0	0	0

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter (Voraufbehandlung)										
		AF	DS	EC	LM	SF	AM	CHE	CHR	SN	SA	ST
51	8	100		100	100			100			100	
	2	0	100	20	30	100	40	100	95	100	80	100
52	8	98		100	100			100			100	
	1	0	100	50	85	100	95	100	80	100	80	100
53	8	100		100	100			100			100	
	1	0	100	60	40	100	60	100	80	100	0	100
54	8	100		100	100			100			100	
	0,5	0	100	40	0	100	20	100	90	100	80	100
55	8	100		100	100			100			100	
	0,5	0	100	60	15	100	60	100	20	100	90	100
56	8	95		100	100			100			100	
57	8	100		100	100			100			100	
	0,5	0	100	20	10	100	30	100	30	100	60	100
58	8	100		100	100			100			100	
	2	0	100	90	80	100	70	100	95	100	98	100
59	8	60		100	90			100			100	
	2	0	100	30	20	100	0	100	60	100	95	100
60	8	100		100	100			100			100	
	0,5	10	100	95	30	100	80	100	90	100	30	100
61	8	95		100	100			100			100	
62	8	60		100	80			100			100	
	0,5	0	98	0	10	100	10	100	0	100	0	100
63	8	95		100	60			100			100	
64	8	100		100	100			100			100	
	2	95		100	100			100			100	
65	8	100		100	100			100			100	
	2	98		100	100			100			100	
66	8	40		98	40			100			100	
	2	20		95	20			100			100	
	1	0	98	0	0	98	0	100	0	100	0	100
67	8	50		100	90			100			100	
	2	20		60	20			100			100	

Tabelle 8 (Forts.)

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter (Voraufbehandlung)										
		AF	DS	EC	LM	SF	AM	CHE	CHR	SN	SA	ST
68	8	70		100	85			100			100	
	1	20		50	20			100			100	
69	8	100		100	100			100			100	
	2	0	98	30	15	100	70	100	0	100	0	100
	1	30		98	70			100				
70	8	100		100	100			100			100	
	1	60		98	100			100			100	
71	8	10		90	10			100			100	
72	8	90		90	100			100			100	
	1	10		80	80			100			100	
73	8	60		100	100			100			100	
	1	20		80	80			100			95	
74	8	10		0	80			100			80	
75	8	95		100	95			100			100	
	2	0	100	80	30	100	20	100	98	100	100	100
76	8	100		100	100			100			100	
	1	10	100	90	50	100	70	100	90	100	100	100
77	8	0		40	20			100			0	
88	8	100		100	100			100			100	
	1	60		100	100			100			100	
89	8	100		100	100			100			100	
	1	95		100	95			100			100	
90	8	100		100	100			100			100	
	1	95		98	98			100			98	
91	8	60		100	100			100			100	
	1	20		98	98			100			100	

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Nutzpflanzen (Vorauslaufbehandlung)								
		TS	ZM	HV	OS	BO	GB	PH	GM	HA
51	8							0		
	2	0	5	0	0		0	0	50	0
52	8							0		
	1	20	0	15	0		0	0	0	0
53	8							0		
	1	0	0	0	15	10	0	0	0	0
54	8							30		
	0,5	0	0	0	5		0	0	0	0
55	0,5	0	0	0	10		0	30	10	0
56	8							30		
57	0,5	0	0	0	0		0	0	0	0
58	2	0	10	0	30		0		0	0
59	2	5	10	0	0		0	0	5	0
60										
	0,5	0	20	0	0		0	30	0	0
61	8							70		
62	0,5	0	0	0	10	20	0	0	10	0
63	8									
64	8									
	2									
65	8									
	2									
66	1	0	0	0	10	0	0	0	50	0

Tabelle 9 (Forts.)

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Nutzpflanzen (Vorauslaufbehandlung)							
		TS	ZM	HV	OS	GB	PH	GM	HA
67	1	0	0	0	5	0	0	0	0
68	1						30		
69	2	0	0	0	10	0	0	0	0
70	1	0	60	20	10	0	0	0	0
71	8						30		
72	1						30		
73	1						30		
74	8						0		
75	2	0	20	10	0	0	50	20	0
76	1	5	20	0	20	0	0	0	0
77	8						0		

Tabelle 10

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter oder Nutzpflanzen (Nachauflaufbehandlung)					
		AF	EC	LM	CHE	SA	PH
1	8	100	100	100	60	50	0
2	8	80	90	50	30	60	
4	8	30	90	30	20	40	
5	8	10	90	60	0	30	
6	8	20	95	80	0	30	
7	8	30	80	80	0	20	0
8	8	30	30	30	0	20	
10	8	50	100	80	0	0	
12	8	30	80	0	30	20	0
13	8	20	20	60	0	10	0
14	8	100	100	100	30	70	
15	8	70	100	90	20	90	
16	8	0	40	0	20	0	0
17	8	0	40	20	20	0	0
18	8	20	60	30	20	0	0
21	8	100	100	100	30	50	
22	8	98	100	100	80	100	
23	8	30	20	20	30	20	0
24	8	95	100	80	30	50	0
25	8	20	60	30	20	20	

Tabelle 10 (Forts.)

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter oder Nutzpflanzen (Nachauflaufbehandlung)					
		AF	EC	LM	CHE	SA	PH
26	8	30	100	30	20	30	0
27	8	0	95	70	20	20	0
28	8	20	100	20	30	80	0
29	8	0	90	20	20	30	
30	8	0	0	0	20	0	0
31	8	100	95	95	30	30	

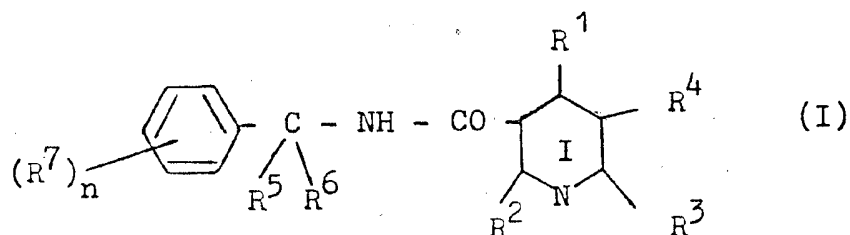
Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter oder Nutzpflanzen (Nachauflaufbehandlung)				
		AF n	EC	LM	SA	CHE
51	8	20	30	40	0	0
52	8	40	95	90	0	0
53	8	70	100	90	30	20
54	8	60	100	80	90	30
55	8	30	100	20	20	20
56	8	0	70	20	0	0
57	8	100	100	98	30	30
58	8	50	100	90	80	30
59	8	70	100	40	30	30
60	8	98	100	100	90	80
61	8	20	100	30	90	20
62	8	20	98	50	70	30
63	8	10	100	30	100	80
64	8	0	98	95	30	20
65	8	95	100	100	70	100
	2	50	100	95	20	70
66	8	0	50	20	0	40
67	8	0	50	30	0	20
68	8	30	80	20	40	20
69	8	0	100	50	30	30
70	8	98	100	100	60	80
72	8	10	95	80	30	5
73	8	0	95	80	60	0
88	1	30	98	80	20	20
89	1	30	95	20	20	20
90	1	30	60	70	0	50
91	1	30	80	30	30	30

Tabelle 12

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	Unkräuter oder Nutzpflanzen (Nachauflaufbehandlung)														
		TS	HV	OS	BO	GB	PH	GM	HA	DS	EC	LM	SF	AM	SN	ST
10	8	5	15	10	10	0	0	30	0	90	80	60	100	90	100	20
14	2	0	20	0	0	20	0	5	5	60	0	0	20	60	10	100
15	4	0			20	0	0	5	0	60	80	0	80	10	90	0
21	1	10	10	10	0	20	0	0	5	20	80	20	60	95	80	100
22	1	0	5	5	0	0	0	10	20	95	95	20	100	70	80	0
53	4	0	0	0	20	0	0	0	10	80	90	10	85	60	95	10
54	4	0	5	5	20	0	0	20	0	80	60	0	80	10	30	10
60	1	0	20	5	0	0	0	0	5	100	90	10	95	0	90	0
61	4	0	0	0	0	0	0	0	0	20	30	10	90	10	5	0
63	4	0	0	0	0	20	0	5	0	0	60	0	20	0	90	60
65	2	0	0	0	10	0	0	0	5	20	80	10	100	10	100	40
70	1	0	20	10	0	0	0	0	0	50	80	5	10	80	10	80

Erfindungsanspruch

1. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch, daß es neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, in der:

15 R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe, oder eine niedere Alkoxygruppe, oder für eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen stehen,

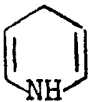
20 R^4 eine organische Gruppe wie eine Carboxylgruppe gegebenenfalls in Form ihres Salzes oder Esters, oder die Cyanogruppe, oder eine niedere Cyanoalkylgruppe oder eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

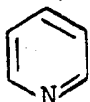
R^5 und R^6 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine
niedere Alkylgruppe bedeuten oder zusammen eine
Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen
bilden, wobei einer der beiden Substituenten
5 R^5 und R^6 außerdem die Cyanogruppe sein kann,

R^7 ein Halogenatom oder eine niedere Alkylgruppe,
oder eine niedere Alkoxygruppe, oder eine niedere
Alkenylgruppe, oder eine niedere Alkenyloxy-
10 gruppe ist, wobei diese verschiedenen Alkyl-,
Alkoxy-, Alkenyl-, Alkenyloxygruppen gegebenen-
falls halogeniert sein können, oder eine Nitro-,
Cyano- oder eine gegebenenfalls substituierte
Aminogruppe bedeutet, oder zwei R^7 zusammen
15 eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen bilden können,

n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist und

20 die Gruppe  für einen stickstoffhaltigen,
6-gliedrigen Heterozyklus steht, der 2 oder 3
Doppelbindungen enthält.

2. Mittel nach Punkt 1, g e k e n n -
25 z e i c h n e t dadurch, daß in der angegebenen
Formel die Gruppe  für den Dihydropyridin-
ring  steht.

3. Mittel nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h -
30 n e t dadurch, daß in der angegebenen Formel
die Gruppe  für den Pyridinring  steht.

4. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 3,
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß R^4
in der angegebenen Formel für eine Gruppe $-COOR^8$
steht, wobei R^8 eine niedere Alkylgruppe bedeutet,
5 oder für eine niedere Alkoxyalkylgruppe oder für
eine niedere Cyanoalkylgruppe.
5. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 4,
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß R^1
10 ein Wasserstoffatom ist, R^2 und R^3 jeweils
eine Methyl-, Methoxy- oder Methoxymethylgruppe
bedeuten, R^4 die Gruppe $-COOR^8$ ist, wobei R^8
1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, oder für eine
Cyanomethylgruppe oder eine niedere Alkoxymethyl-
15 gruppe steht, R^5 und R^6 jeweils ein Wasserstoff-
atom sind oder einer der beiden Substituenten
für eine Methylgruppe steht, oder beide Sub-
stituenten zusammen eine Ethylengruppe bilden,
 R^7 für ein Chlor- oder Fluoratom oder für eine
20 gegebenenfalls halogenierte Alkylgruppe mit 1
bis 4 Kohlenstoffatomen oder für eine Alkoxy-
gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und
n 0, 1 oder 2 ist.
- 25 6. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 5,
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß der
Wirkstoff als optisches Isomeres gleicher Kon-
figuration wie (1)-Methylbenzylamin vorliegt.
- 30 7. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 6,
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß es
0,05 bis 95 Gew.-% Wirkstoff enthält.

8. Mittel nach einem der Punkte 1 bis 7,
g e k e n n z e i c h n e t dadurch, daß es
1 bis 94,95 % festen oder flüssigen Träger und
gegebenenfalls 0,1 bis 20 % grenzflächenaktives
5 Mittel enthält.
9. Anwendung des Mittels nach einem der
Punkte 1 bis 8 zur selektiven Unkrautvertilgung
in Kulturen, vor allem in Anpflanzungen von
10 Baumwolle, Sonnenblumen, Weizen oder Gerste.
10. Anwendung des Mittels nach Punkt 9 in
einer Menge von 0,1 bis 10 kg Wirkstoff je ha.
- 15 11. Anwendung des Mittels nach Punkt 9 oder
10 vor dem Auflaufen der Nutzpflanzen oder vor
der Aussaat der Nutzpflanzen unter Einarbeitung
in den Boden.