



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 208 751

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 25/32

A 01 N 37/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N / 245 816 2
(31) 168959(22) 10.12.82
(32) 14.07.80(44) 11.04.84
(33) US

(71) siehe (73)
 (72) GRABIAK, RAYMOND C.; HOWE, ROBERT K.; SCHAFER, DAVID E.; US;
 (73) MONSANTO CO, ST. LOUIS, US
 (74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1523655 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) SAMEN VON VOR SCHÄDIGUNG DURCH EIN 2-HALOGEN-ACETANILID-HERBIZID GESCHÜTZTEN
KULTURPFLANZEN

(57) Samen von vor Schädigung durch 2-Halogenacetanilid-Herbizide geschützten Kulturpflanzen (Sorghum-Kulturen), die mit einer Schutzwirkung ausübenden Menge von 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonatsäure-Derivaten, wie z.B. Phenyl-2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonat, überzogen sind.

245816 2

Samen von vor Schädigung durch ein 2-Halogen-acetanilid-Herbizid geschützten Kulturpflanzen

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Samen von Kulturpflanzen, die zum Schutz vor Schädigung durch 2-Halogenacetanilid-Herbizide mit 2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonsäuren überzogen sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

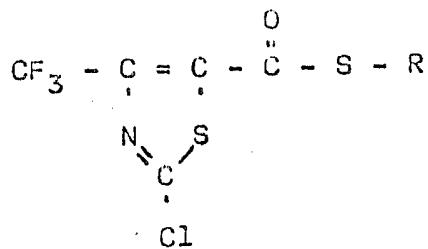
2-Halogenacetanilid-Herbizide, insbesondere Alachlor, sind nützliche Herbizide zur Vernichtung von Unkräutern in im Wachstum begriffenen Kulturen, insbesondere in Sorgumkulturen. Die Anwendung dieser Herbizide auf die Kulturpflanzen in Mengen, wie sie für die Vernichtung oder Hemmung der Unkräuter erforderlich sind, kann jedoch die betreffenden Kulturpflanzen unter Verlangsamung ihres Wachstums und ihrer Entwicklung schädigen. Daher besteht ein Bedarf an einem aus einer chemischen Verbindung bestehenden Schutzmittel zur Behandlung entweder der Samen der betreffenden Kulturpflanzen, ihres Standortes oder der Kulturpflanze selbst zur Verminderung der Schädigung infolge der Anwendung des Herbizids ohne entsprechende Verminde rung der herbiziden Wirkung auf die Unkräuter.

Ziel der Erfindung:

Mit der Erfindung soll eine neue Gruppe chemischer Verbindungen, die als Mittel zum Schutz von Kulturpflanzen vor herbizider Schädigung verwendet werden können, zur Verfügung gestellt werden. Es handelt sich dabei um neue 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonsäuren, die zur Verminderung der herbiziden Schädigung verwendet werden können. Insbesondere betrifft die Erfindung neue Zusammensetzungen und Verfahren zur Verminderung der Schädigung von Kulturpflanzen durch Herbizide auf der Basis von 2-Halogenacetanilid, insbesondere durch 2-Chlor-2', 6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid (nachfolgend als Alachlor bezeichnet), dadurch gekennzeichnet, daß man die betreffende Kulturpflanze oder ihre Samen mit einer wirksamen Menge 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbon-säure behandelt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

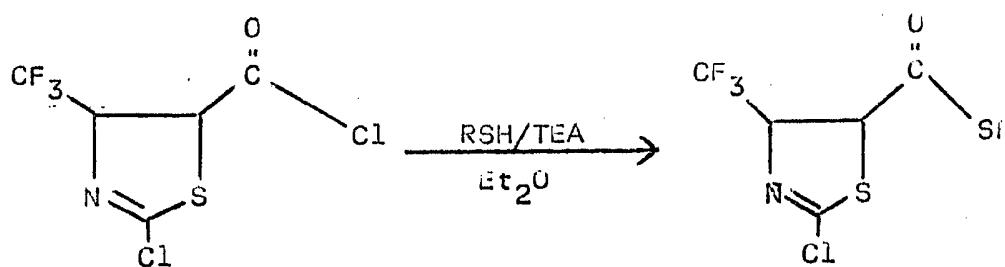
Schädigungen an Sorgum bzw. Mais, insbesondere an Sorgum, infolge der Verwendung von Herbiziden auf 2-Halogenacetanilidbasis, können ohne Minderung der Schädigung der Unkräuter dadurch verringert werden, daß man die betreffende Kulturpflanze, ihren Standort oder ihre Samen vor der Aussaat mit der wirksamen Menge einer 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazolthiocarbonsäure der Formel



worin R C₁₋₅-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, als Schutzmittel behandelt.

Als Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Verfahren und Zusammensetzungen als Schutzmittel gegen herbizide Wirkung verwendeten 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazolthiocarbonsäuren können angeführt werden: Phenyl-, Benzyl-, Äthyl-, Methyl-, Isopropyl, n-Propyl-, n-Butyl-, tert. Buyl-, sec.-Butyl-, Isobutyl- und das n-Pentyl-2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonat.

Die neuen Verbindungen können nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:



wobei R die unter Formel I angegebene Bedeutung hat. Gemäß diesem Reaktionsschema werden ca. 1 bis ca. 2 Äquivalente Thiophenol tropfenweise mit 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonylchlorid in wasserfreiem Äther versetzt. Bevorzugt werden zur Herstellung der genannten 5-Thiazolthiocarbonate 1,1 Äquivalente Thiol pro Äquivalent Thiazol eingesetzt. Ein Thiolüberschüß kann dabei zu Gemischen aus dem erwünschten 2-Chlor-substituierten Produkt und einem Produkt mit einer -SR-Gruppe als Substituenten in 2-Stellung ergeben. Das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden, vorzugsweise 1 bis 2 Stunden, bei Zimmertemperatur gehalten und dann mit Wasser verdünnt, wonach die Schichten getrennt werden. Die Ätherschicht wird dann zuerst mit einer 10%-igen Lauge (z.B. NaOH oder KOH) und dann mit Wasser gewaschen. Die mit $MgSO_4$ getrocknete Ätherlösung wird dann im Vakuum eingeengt, wodurch man die erwünschten 5-Thiazolthiocarbonate erhält. Die neuen Verbindungen

und ihre Herstellung werden nachfolgend durch Beispiele illustriert, die jedoch keine einschränkende Bedeutung haben.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Herstellung des Phenyl-2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazol-thiacarbonats

Ein mit einem Magnetrührwerk gerührtes Gemisch aus 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäure wurde in einem Überschuß an Thionylchlorid während 3 bis 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Der Thionylchloridüberschuß wurde dann im Vakuum am Rotationsverdampfer entfernt, wodurch man das rohe Säurechlorid in Form eines gelben Öls erhielt. Dieses wurde dann unmittelbar ohne weitere Reinigung weiterverwendet. 2,3. g (10 mMol) 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonylchlorid in 25 ml wasserfreiem Äther wurden einem gerührten Gemisch aus Thiophenol (2,2 g, 20 mMol) und Triäthylamin (1,5 g, 15 mMol) in 100 ml wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Rühren während einer weiteren Stunde bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch mit H₂O verdünnt, wonach die Schichten getrennt wurden. Die Ätherschicht wurde zuerst mit 10%-iger NaOH und dann mit H₂O gewaschen. Die mit MgSO₄ getrocknete Ätherlösung wurde im Vakuum eingeengt, wodurch man 2,9 g eines beigen Feststoffes erhielt. Dieser wurde aus Hexan umkristallisiert, wodurch man 0,9 g (Ausbeute 25 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 115 bis 117°C in Form weißer federartiger Nadeln erhielt.

Analyse: Ber.: C₁₇H₁₀F₃NOS₃:

C 51,37; H 2,54; N 3,52; S 24,20.

Gef.: C 51,21; H 2,39; N 3,51; S 23,75.

Beispiel 2

Herstellung von Benzyl-2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazol-thiocarbonat.

2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonylchlorid (2,31 g 10 mMol) in 50 ml wasserfreiem Äther wurden tropfenweise zu einer gerührten Mischung aus Benzylmercaptan (1,36 g, 11 mMol) und Triäthylamin (1,5 g, 15 mMol) in 75 ml wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur während 20 Minuten zugegeben. Nach Rühren während einer weiteren Stunde bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch mit H_2O verdünnt, wonach die Schichten getrennt wurden. Die Ätherschicht wurde zuerst mit 10 %-iger NaOH und dann mit H_2O gewaschen. Die mit $MgSO_4$ getrocknete Ätherlösung wurde im Vakuum eingeengt, wodurch man 3 g eines gelben Feststoffes erhielt. Dieser wurde aus Hexan bei $72^\circ C$ umkristallisiert, wodurch man 2,55 g (Ausbeute 75 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 61 bis $63^\circ C$ in Form gelber Nadeln erhielt.

Analyse: Ber.: $C_{12}H_7ClF_3NOS_2$:

C 42,67; H 2,09; Cl 10,50; N 4,15; S 18,99.

Gef.: C 42,97; H 2,16; Cl 10,72; N 4,14; S 18,81.

Beispiel 3

Herstellung von Äthyl-2-chlor-4-trifluormethyl-5-thiazol-thiocarbonat.

5,95g (25,7 mMol) 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonylchlorid in 50 ml wasserfreiem Äther wurden tropfenweise bei $0^\circ C$ einem mechanisch gerührten Gemisch aus Äthylmercaptan (2,1 ml, 28,3 mMol) und Triäthylamin (3 g, 30 mMol) in 100 ml wasserfreiem Äther zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1, nur daß das rohe blaßgelbe Öl einer Kugelrohrdestillation bei $80^\circ C/0,55$ mm unterzogen wurde, wodurch man 5,59 g eines farblosen Öls erhielt, das aus Petroläther bei $-72^\circ C$ kristallisiert wurde, was

4,8 g (Ausbeute 68 %) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 28 bis 32°C in Form eines weißen Feststoffes ergab.

Analyse: Ber.: C₇H₅ClF₃NOS₂:

C 30,50; H 1,83; Cl 12,86; N 5,08; S 23,26.

Gef.: C 30,59; H 1,91; Cl 12,62; N 4,95; S 23,58.

Die 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonate können zum Schutz von Kulturpflanzen vor der herbiziden Wirkung von 2-Halogenacetanilid-Herbiziden ohne entsprechende Beeinträchtigung der herbiziden Wirkung auf die Unkräuter verwendet werden. Die erfindungsgemäß in Frage kommenden 2-Halogenacetanilid-Herbizide sind 2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid (Alachlor), 2'-Methoxy-6'-methyl-N-(isopropoxy)-methyl-2-chloracetanilid, Isopentoxy-6'-methyl-N-methyl-2-chloracetanilid und 2-n-butoxy-6'-methyl-N-methyl-2-n-butoxy-6'-methyl-N-methyl-2-chloracetanilid.

Die einzusetzende Menge an Schutzmitteln hängt von der Applikationsart, der Aufwandmenge, Umweltfaktoren sowie anderen dem Fachmann bekannten Faktoren ab. In jedem Falle ist die Menge so anzusetzen, daß eine entsprechende Schutzwirkung, d.h. eine Verminderung der Schädigung der betreffenden Kultur durch das Herbizid, gewährleistet ist. Die Menge an erfindungsgemäß einzusetzendem Herbizid hat dabei der "herbizid wirksamen Menge" zu entsprechen, d.h. eine wirksame Bekämpfung des unerwünschten Pflanzenwuchses zu gewährleisten.

Das Schutzmittel kann auf den Standort der Pflanze im Gemisch mit dem Herbizid oder vor bzw. nach diesem oder auf die Samen der betreffenden Kultur aufgebracht werden. Unter Aufbringung auf den "Standort der Pflanze" versteht man die Aufbringung auf das Kulturmedium, wie den Boden,

sowie auf die Samen, die auflaufenden Sämlinge, Wurzeln, Stengel, Blätter, Blüten, Früchte oder andere Pflanzenteile.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der beschriebenen Verbindungen zum Schutz von Sorghum vor der herbiziden Wirkung von Alachlor. Eine weitere Ausführungsform betrifft den Schutz von Mais vor der herbiziden Wirkung von 2'-Methoxy-6'-methyl-N-(isopropoxy)-methyl-2-, Isopentoxy-6'-methyl-N-methyl-2- und 2-n-Butoxy-6'-methyl-N-methyl-2-n-butoxy-6'-methyl-N-methyl-2-chloracetanilid.

Zur Illustrierung der Effektivität der 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonate sind nachfolgende Beispiele angeführt, welche die Erfindung erläutern, ihren Umfang jedoch nicht einschränken.

Beispiel 4

Eine gute Sorte Mutterboden wurde in einen Behälter gefüllt und bis zu einer Tiefe von ca. 1,27 cm vom oberen Rand des Behälters aus festgedrückt. Oben auf das Erdreich wurde eine bestimmte Zahl von Sorghumsamen gelegt. Ein zweiter Behälter wurde mit einer entsprechenden Menge Erde aufgefüllt. Auf diese wurde dann eine in einem geeigneten Träger dispergierte oder gelöste abgewogene Menge des Schutzmittels aufgebracht. Danach wurde die so behandelte Erde mit einer abgewogenen Menge an in einem geeigneten Träger dispergierten oder gelösten Alachlor besprüht. Die das Schutzmittel und das Herbizid enthaltende Erde wurde anschließend sorgfältig gemischt. Dies gewährleistete eine gleichmäßige Verteilung der beiden Mittel in der Erde. Danach wurden die Samen mit der das Schutzmittel und Alachlor enthaltenden Erde bedeckt, wonach die Töpfe glattgestrichen werden. Anschließend stellte man die Töpfe auf den Gewächshhaustisch und bewässerte nach Bedarf von unten.

Nach ca. 21 Tagen stellte man die Wirkung auf die Pflanzen fest und registrierte die inhibierende Wirkung pro Saatfläche in Prozent. Für jede Serie wurde außerdem als Kontrolle ein Topf vorbereitet, der weder Alachlor noch das Schutzmittel enthielt. Überdies wurde noch bei jeder Serie die herbizide Wirkung von Alachlor an Töpfen beobachtet, die mit derselben Menge Herbizid, jedoch ohne Schutzmittel behandelt wurden. Die Schutzwirkung ergibt sich durch Subtraktion der herbiziden Wirkung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Herbizid und Schutzmittel im Boden, wie oben ausgeführt, von der herbiziden Wirkung bei alleiniger Anwesenheit von Alachlor: Schutzwirkung =

% Inhibition (lediglich Herbizid)	- % Inhibition (Herbizid + Schutzmittel).
--------------------------------------	--

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse mit den an Sorghum entsprechend Beispiel 4 unter Verwendung von Alachlor als Herbizid getesteten erfindungsgemäßen Verbindungen.

Tabelle 1

Schutzmittel- verbindung aus Beispiel Nr.	Aufwandmenge an Schutzmit- tel (kg/ha)	Aufwandmenge an Alachlor (kg/ha)	Schutzwir- kung
1	8,96	2,24	45
2	8,96	2,24	23
3	8,96	2,24	23

Die erfindungsgemäßen 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazol-thiocarbonate können zum Schutz von Kulturpflanzen vor der herbiziden Wirkung von 2-Halogenacetanilidherbiziden, insbesondere von Alachlor ohne eine entsprechende Verringerung der herbiziden Wirkung auf die Unkräuter verwendet werden. Beispiel 5 illustriert diese Wirkung.

Beispiel 5

Eine gute Bodensorte wurde in einen Plastiktopf gefüllt und bis zu einer Tiefe von ca. 1,27 cm vom oberen Rand des Topfes aus festgedrückt. Oben auf das Erdreich wurde eine bestimmte Anzahl Samen der betreffenden Kulturpflanze und von Unkräutern gelegt. Die Samen wurden dann mit einer ca. 1,27 cm dicken Erdschicht bedeckt. Danach wurde die Erde mit einer Mischung aus Schutzmittel und Alachlor, dispergiert oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, behandelt. Bei jeder Testserie wurden auch Töpfe behandelt, die lediglich das Herbizid enthielten, sowie auch Töpfe, die lediglich das Schutzmittel enthielten. Die herbizide Wirkung wurde ca. 21 Tage nach der Behandlung ermittelt. Die "Schutzwirkung" gemäß diesem Beispiel errechnet sich wie folgt:

% Inhibierung (lediglich Herbizid)	-	% Inhibierung (Herbizid + Schutzmittel)
---------------------------------------	---	--

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der mit mehreren der neuen Verbindungen entsprechend Beispiel 5 durchgeföhrten Tests zusammengefaßt.

Tabelle 2

Aufwandmenge an Alachlor (kg/ha)	Schutzmittel Verbindung nach Beispiel Nr.	Aufwandmenge an Schutzmit- tel (kg/ha)	Schutzwirkung-			
			% Hemmung grüner Sorghum	% Hemmung Sorghum Fuchs- schwanz	%	%
0,56	--	--	95	70	--	--
1,12	--	--	98	80	--	--
2,24	--	--	98	85	--	--
4,48	--	--	99	90	--	--
---	1	8,96	0	0	--	--
0,56	1	8,96	98	0-	70	70
1,12	1	8,96	98	10-	70	70
2,24	1	8,96	99	10-	75	75
4,48	1	8,96	99	25-	65	65
---	2	8,96	0	0	--	--
0,56	2	8,96	98	0-	70	70
1,12	2	8,96	98	10-	70	70
2,24	2	8,96	98	20-	65	65
4,48	2	8,96	100	25-	65	65
---	3	8,96	0	0	--	--
0,56	3	8,96	98	0-	70	70
1,12	3	8,96	98	10-	70	70
2,24	3	8,96	99	15-	70	70
4,48	3	8,96	100	30-	60	60

Das Zeichen - bedeutet erhebliche Schutzwirkung.

Beispiel 6

Mehrere in Methylenechlorid gelöste erfindungsgemäße Verbindungen wurden zur Behandlung von Sorghumsamen verwendet. Die Aufwandmengen bezogen sich dabei jeweils auf Gew.-% Samen. So z.B. entsprechen 1/64 Gew.-% 0,16 g Schutzmittel/1000g Sorghumsamen, 1/8 Gew.-% 1,25 g Schutzmittel/1000 g Samen usw. Die behandelten wie die unbehandelten Samen wurden in Töpfe (11,4 x 13,3 x 7,0 cm tief), die einen Boden vom Typ Ray silt loam soil enthielten, gelegt. In andere Töpfe wurden Samen ausgewählter Unkräuter gelegt. Jeder der besäten Töpfe wurde dann mit einer 1,27 cm dicken Erdschicht (450 g) bedeckt. Danach wurde mit Hilfe eines Gurtzerstäubers auf die Bodenoberfläche Alachlor aufgebracht. Die Töpfe wurden anschließend mit 0,6 cm Wasser von oben besprüht, dann auf die Gewächshaustische gestellt und schließlich während der gesamten Testdauer je nach den Erfordernissen von unten bewässert.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der mit mehreren der neuen Verbindungen entsprechend Beispiel 6 durchgeföhrten Tests zusammengefaßt.

Tabelle 3

Aufwandmenge an Alachlor (kg/ha)	Schutzmittel Verbindung nach Beispiel Nr.	% Hemmung von Sorghum					
		Samenbehandlung, konz. in Gew.-%			1/8		
0	1/64	1	0	5-	0-	0	5-
--	1	0	83	5-	0-	0	5-
0,28		98	20-	5-	10-		
1,12		100	83	48-	33-		
4,48							
--	2	0	60	8-	0-	0	10-
0,28		97	15-	8-	13-		
1,12		100	85	60-	63-		
4,48							
--	3	0	65	33-	10-	15	
0,28		90	73	35-	30-		
1,12		100	99	70-	35-		
4,48					45-		
		% Hemmung					
		Sorghum	Hühner- hirse	Gemeiner Gänsefuß	Fuchsschwanz	Wasser- pfeffer	Kolben- hirse
						Blut- hirse	
--		0	0	0	0	0	0
0,07		70	98	20	50	10	70
0,28		80	100	30	88	55	98
1,12		99	100	63	95	70	100
4,48		99	100	100	99	95	99

Beispiel 7

Eine gute Bodensorte wurde in einen Plastiktopf (9,37 x 9,37 x 8,25 cm tief) gefüllt und bis zu einer Tiefe von ca. 1,28 cm vom oberen Rand des Topfes aus festgedrückt. Danach wurden die Samen der entsprechenden Pflanzenarten in die Töpfe gelegt. Das in einem geeigneten Volumen eines Lösungsmittels gelöste Schutzmittel wurde dann mit Hilfe einer Pipette auf die Bodenoberfläche der vorbereiteten Deckschichten aufgebracht. Die so behandelten Bodenschichten wurden dann mit dem gewünschten Herbizid in geeigneter Aufwandmenge besprüht. Nach der Aufbringung des Herbizids wurde die Deckschicht zur Einarbeitung des Schutzmittels und des Herbizids durchmischt bzw. geschüttelt. Die Deckschichten wurden dann in vorgängig besäte Plastiktöpfe transferiert, die ihrerseits dann auf Glashautische gestellt und während der gesamten Testdauer von unten bewässert wurden. Die Bonitierung erfolgte ca. 20 Tage nach Aufbringung des Schutzmittels und des Herbizids. Bei den in Tabelle 4 zusammengefaßten Tests wurden folgende Herbizide auf 2-Halogenacetanilidbasis verwendet:

- A = 2'-Methoxy-6'-methyl-N-(isopropoxymethyl)-2-chloracetanilid
- B = 2'-Isopentoxy-6'-methyl-N-methyl-2-chloracetanilid und
- C = 2'-n-Butoxy-6'-methyl-N-methyl-2-chloracetanilid.

Tabelle 4

Herbizid	Aufwand- menge an Herbizid (kg/ha)	Schutzmittel Verbindung nach Beispiel Nr.	Aufwandmenge an Schutz- mittel (kg/ha)	% Hemmung		
				Sorghum	Mais	
A	1,12	--	--	98	95	
B		--	--	100	95	
C		--	--	100	98	
A	1,12	1	8,96	50-	10-	
B				100	45-	
C				100	60-	
A	1,12	2	8,96	20-	30-	
B				100	70-	
C				100	80	
A	1,12	3	8,96	20-	25-	
B				100	45-	
C				100	75-	

Das Zeichen - bedeutet erhebliche Schutzwirkung.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die neuen 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolthiocarbonate zur Verminderung von Schädigungen an Kulturpflanzen durch Herbizide auf 2-Halogenacetanilidbasis, insbesondere zur Verminderung von Schädigungen an Sorghumpflanzen durch Alachlor, verwendet werden können. Das Schutzmittel kann dabei auf den Standort der Pflanze in Form eines Gemisches einer herbizid wirksamen Menge eines Herbizids und einer als Schutz wirksamen Menge eines Schutzmittels aufgebracht werden, oder aber der Standort wird zuerst mit einer wirksamen Menge eines Herbizids auf 2-Halogenacetanilidbasis und dann mit dem Schutzmittel oder umgekehrt behandelt. Das Mengenverhältnis von Herbizid zu Schutzmittel kann von verschiedenen Faktoren abhängen, wie z.B. von der Art der zu hemmenden Unkräuter, der Applikationsart usw., bewegt sich jedoch gewöhnlich in einem Bereich von 1:25 bis 25:1, vorzugsweise 1:5 bis 5:1 Gewichtsteilen.

Das Herbizid, das Schutzmittel oder Gemische davon können auf den Standort allein oder in Verbindung mit einem bekannten Zusatzmittel in flüssiger oder fester Form aufgebracht werden. Die Mischungen aus Herbizid und Schutzmittel werden gewöhnlich durch Mischen derselben mit einem Zusatzmittel einschließlich Verdünnungsmittel, Streckmittel, Träger und Lockerungsmittel hergestellt, um Zusammensetzungen in Form feinverteilter Feststoffteilchen, Granulat, Pellets, Netz-Pulver, Stäube, Lösungen und wässriger Dispersionen oder Emulsionen zur Verfügung zu stellen. Das Gemisch kann also mit einem Zusatzmittel wie einem feinverteilten Feststoff, einer Lösungsmittelflüssigkeit organischen Ursprungs, Wasser, einem Netzmittel, Dispergiermittel oder Emulgiermittel oder einer beliebigen Kombination dieser Substanzen verwendet werden.

Als Beispiele für feinverteilte feste Träger- und Streckmittel, die sich für die Aufbringung des Herbizids, des

Schutzmittels oder von Gemischen davon auf den Pflanzenstandort eignen, sind Talke, Tone, Bimsstein, Siliziumdioxid, Diatomeenerde, Quarz, Fullerererde, Schwefel, pulverisierter Kork, pulverisiertes Holz, Walnußmehl, Kreide, Tabakstaub, Holzkohle und dergleichen anzuführen. Zu typischen flüssigen Verdünnungsmitteln zählen Stoddard-Lösungsmittel, Aceton, Alkohole, Glycole, Äthylacetat, Benzol und dergleichen. Derartige Zusammensetzungen, insbesondere Flüssigkeiten und Netzpulver, enthalten gewöhnlich als Löckerungsmittel ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel in solchen Mengen, daß eine bestimmte Zusammensetzung dadurch leicht in Wasser oder in Öl dispergiert werden kann. Unter der Bezeichnung "oberflächenaktives Mittel" sind Netzmittel, Suspendiermittel und Emulgiermittel zu verstehen. Derartige oberflächenaktive Mittel sind allgemein bekannt, und hinsichtlich näher erläuterter Beispiele wird auf die US-PS 2 547 724, Spalte 3 und 4, verwiesen.

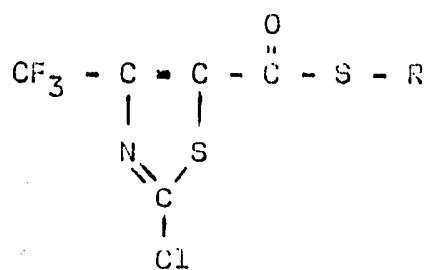
Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen etwa 5 bis 95 Teile Herbizid und Schutzmittel, etwa 1 bis 50 Teile oberflächenaktives Mittel und etwa 4 bis 94 Teile Lösungsmittel, wobei es sich bei allen Teilen um Masseteile in bezug auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung handelt.

Die Aufbringung des Herbizids, des Schutzmittels bzw. der Gemische davon in flüssiger oder feinverteilter fester Form erfolgt mit Hilfe herkömmlicher Techniken unter Einsatz von beispielsweise Streugeräten, Motorverstäubern, Feldspritzenrohren und Handspritzgeräten sowie Sprühgeräten und Granulatverteilern. Die Zusammensetzungen können außerdem vom Flugzeug aus oder als Staub oder Spray verteilt werden. Gegebenenfalls kann die Aufbringung der Zusammensetzungen auf die Pflanzen auch durch Einarbeiten in den Boden oder andere Medien erfolgen.

Obwohl die Erfindung unter Bezugnahme auf verschiedene Modifikationen beschrieben wurde, so sind deren Einzelheiten nicht als Einschränkungen anzusehen, denn es dürfte deutlich sein, daß verschiedene Äquivalente, Veränderungen und Modifikationen ohne Abweichung vom Geist und Inhalt der Erfindung möglich sind, und derartige äquivalente Ausführungsformen sollen hier mit einbezogen sein.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h :

1. Samen von vor Schädigung durch 2-Halogenacetanilid-Herbizide geschützten Kulturpflanzen, gekennzeichnet dadurch, daß die Samen mit einer eine Schutzwirkung ausübenden Menge einer Verbindung der Formel



worin R C₁₋₅-Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet, überzogen sind.

2. Samen nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die eine Schutzwirkung ausübende Menge der Verbindung nach Punkt 1 ca. 1,0 bis ca. 10,0 Teile pro 1000 Teile Samen ausmacht.