



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 740 A1

4(51) A 01 N 37/22
 A 01 N 31/14
 A 01 N 37/18
 A 01 N 37/20
 A 01 N 33/18
 A 01 N 47/10

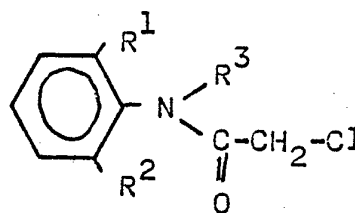
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP A 01 N / 290 062 1	(22)	08.05.86	(44)	03.08.88
(31)	1760/85	(32)	10.05.85	(33)	HU

(71) Eszackmagyarországi Vegyiművek, Sajóbábony, HU
 (72) Balogh, Károly, Dr. Dipl.-Chem.; Nagy, József, Dr.; Tóth, István, Dipl.-Chem.; Nagy, Sándor, Dipl.-Chem.;
 Tóth, András, Dr. Dipl.-Chem.; Grega nee Toth, Erzsébet, Dr. Dipl.-Chem.-Ing.; Dombay, Zsolt, Dipl.-Chem.; Fi-
 letóth, László; Urszin nee Simon, Eszter; Pásztor, Károly; Nagy, István, Dr.; Pavliscsák, Csaba; Kotta Kis,
 Béla; Mile, Erzsébet; Lörík, Róbert E.; Bartha, László, HU
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD
 (54) **Herbizide Mittel mit verlängerter Wirkung**

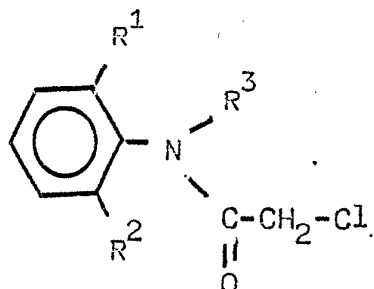
(57) Herbizide Mittel mit verlängerter Wirkung
 gekennzeichnet durch einen Gehalt an 0,5–95 Gew.-% an
 α -Chlor-acetanilid-Derivaten der allgemeinen Formel I,
 worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff,
 Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit
 1–3 Kohlenstoffatomen, und R^3 für geratkettiges oder
 verzweigtes Alkyl mit 1–6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit
 2–6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-alkyl mit je
 1–4 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen oder Pirazolylalkyl mit
 1–4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen, und
 gegebenenfalls weitere Herbizide als Wirkstoff, sowie
 1–80 Gew.-%, N,N-Diallyl-acetamid-Derivaten, oder
 N-Allyl-N',N'-disubstituierten Glicinamid-Derivaten, oder
 2,6-Dinitro-anilin-Derivaten, oder
 Dithio-carbamat-Derivaten, als
 Wirkungsverlängerungsmittel neben den üblichen
 Hilfsstoffen, wobei das Gewichtsverhältnis von Herbiziden
 zu den Extendern 200:1–1:10 beträgt. Formel I



I

Erfindungsanspruch:

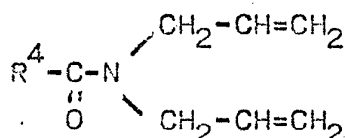
1. Herbizide Mittel mit verlängerter Wirkung, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt von 0,5–0,95 Gew.-% an α -Chlor-acetanilid-Derivaten der allgemeinen Formel I



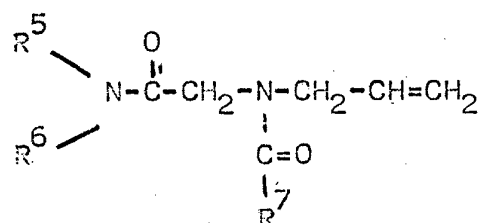
worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, Halogen mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen, und
 R^3 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2–6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-alkyl mit je 1–4 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen oder Pirazolyalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen,

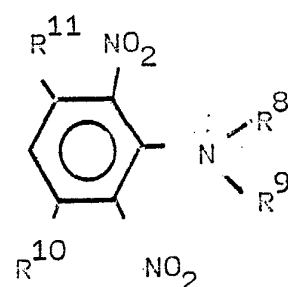
und gegebenenfalls weitere Herbizide als Wirkstoff, sowie 1–80 Gew.-%, N,N-Diallyl-acetamid-Derivate der allgemeinen Formel II



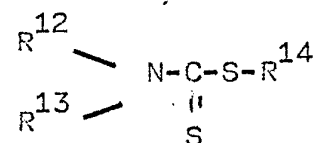
oder N-Allyl-N',N'-disubstituierte Glicinamid-Derivate, der allgemeinen Formel III



oder 2,6-Dinitro-anilin-Derivate der allgemeinen Formel IV



oder Dithio-carbamat-Derivate der allgemeinen Formel V



als Wirkungsverlängerungsmittel neben den üblichen Hilfsstoffen, wobei das Gewichtsverhältnis von Herbiziden zu den Extendern 200:1–1:10 beträgt, wobei in den allgemeinen Formel

- R⁴ für Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–20 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiert sein kann, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2–10 Kohlen-Halogen-phenoxy für Phenylalkoxy, Halogen-thiophenyl-alkyl, oder Halogen-phenoxy-alkyl mit je 1–20 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen, Dicycloalkyl mit 4–20 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl-carbamyl-piridinyl Alkynyl-carbamyl-piridinyl, Dialkenyl-carbamyl-bicycloalkenyl oder Alkynyl-carbamyl-bicycloalkenyl mit je 2–20 Kohlenstoffatomen in Alkenylteilen und/oder in Alkynylteilen,
- R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5–6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, durch Alkyl, Alkoxy, mit je 1–3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Benzyl oder R⁵ und R⁶ bilden gemeinsam eine Hexamethylenkette, welche mit dem Stickstoff, an dem sie gebunden ist, einen heterocyclischen Ring bildet,
- R⁷ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Thioalkyl mit je 1–5 Kohlenstoffatomen, welche einfach oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, sowie Alkenyl mit 2–5 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl,
- R⁸ für Wasserstoff, Tetrahydro-furyl, Cyclopropyl oder Cyclopropyl-methyl sowie für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiert sein kann, sowie für Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen,
- R⁹ für Wasserstoff, Alkoxy-alkyl mit 2–6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Propion-methylamid oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit je 2–10 Kohlenstoffatomen,
- R¹⁰ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiert sein kann, sowie Methyl-sulfonyl, Methoxy oder Amino-sulfonyl,
- R¹¹ für Wasserstoff oder Amino,
- R¹² für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Dicycloalkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, sowie für Cycloalkyl oder Cycloalkenyl mit je 3–6 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch Alkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können,
- R¹³ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3–6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Benzyl, Alkenyl oder Alkynyl mit je 2–10 Kohlenstoffatomen oder R¹² und R¹³ bilden gemeinsam eine Hexamethylen-imino-Gruppe,
- R¹⁴ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, gleichfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl stehen.

- Herbizide Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an α -Chlor-acetanilid-Derivaten der allgemeinen Formel I als Wirkstoff, worin R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutung haben, sowie an N,N-Diallyl-acetamid-Derivaten der allgemeinen Formel II als Wirkungsverlängerungsmittel, worin R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat.
- Herbizide Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an α -Chlor-acetanilid-Derivaten der allgemeinen Formel I als Wirkstoff, worin R¹, R² und R³ die oben angegebene Bedeutung haben, sowie an N-Allyl-N',N'-disubstituierten Glicinamid-Derivaten der allgemeinen Formel III, als Wirkungsverlängerungsmittel, worin R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben.
- Herbizide Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an α -Chlor-acetanilid-Derivaten der allgemeinen Formel I als Wirkstoff, worin R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben, sowie an 2,6-Dinitro-anilin-Derivaten der allgemeinen Formel IV als Wirkungsverlängerungsmittel, worin R⁸, R⁹, R¹⁰ und R¹¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben.
- Herbizide Mittel nach Punkt 1, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an α -Chlor-acetanilid-Derivaten der allgemeinen Formel I als Wirkstoff, worin R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben, sowie an Dithio-carbammat-Derivaten der allgemeinen Formel V, als Wirkungsverlängerungsmittel, worin R¹², R¹³ und R¹⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft herbizide Mittel mit verlängerter Wirkung für die Anwendung in der Landwirtschaft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

α -Chlor-acetanilid-Derivate verwendet man in Landwirtschaft in großem Umfang als Wirkstoffe von Unkrautbekämpfungsmitteln. Die Wirkstoffe und deren Verwendung sind z. B. in den US-PS 2863752, 2864683, 3442945 und 3547620, sowie in der DE-OS 2320340 beschrieben.

In der Landwirtschaft verwendet man meistens N-iso-Propyl- α -chlor-acetanilid (Propachlor), 2-Methyl-6-ethyl-N-(ethoxy-methyl)- α -chlor-acetanilid (Acetochlor), 2,6-Diethyl-N-(methoxy-methyl)- α -chlor-acetanilid (Alachlor), 2,6-Diethyl-N-(butoxy-methyl)- α -chlor-acetanilid (Butachlor) und 2-Methyl-6-ethyl-N(2-methoxy-1-methyl-ethyl)- α -chlor-acetanilid (Metholachlor). Zur Erhöhung der Wirkung und Selektivität verwendet man α -Chlor-acetanilid-Derivate in Kombination mit weiteren Herbiziden, z. B. Triazinderivaten, Carbamidderivaten oder Thiol-carbamat-Derivaten (HU-PS 178982, 178895, 179092, 179093, 181621 und 181849).

Neben der hohen Wirkung und entsprechenden Selektivität sollen die Unkrautbekämpfungsmittel eine optimale Wirkungsdauer zeigen.

Es ist bekannt, daß die Konzentration der Herbizide direkt nach der Austragung einen ziemlich hohen Wert hat, der wegen Metabolismus des Wirkstoffes während einer längeren oder kürzeren Zeit herabgesetzt wird. Der Metabolismus des Wirkstoffes wird vom Boden und von weiteren Umständen beeinflusst. Die Verminderung der Konzentration ist aus der Herabsetzung der Wirkung, sowie aus dem Wirkstoffgehalt, gemessen im Boden, ersichtlich.

Es ist ebenfalls bekannt, daß sich die Abbauphase des Wirkstoffes bei mehrmaliger Verwendung an gleichem Ort und Stelle herabsenkt. Die Wirkung wird immer geringer, und nach einer bestimmten Anzahl der Verwendung verursacht der schnelle Abbau des Wirkstoffes die Überwucherung von Unkräutern und die Beschädigung von Kulturpflanzen. Dagegen verwendet man eine steigende Menge an Herbiziden, welche ökonomisch ungünstig und gleichzeitig umweltschädlich ist.

Dieses Problem kann durch Verlängerung der Wirkungsdauer der herbiziden Mittel gelöst werden. Die Forschungen haben bewiesen, daß die Wirkung von Thiolcarbamat-Derivaten durch Carbamat-Derivate (HU-OS T/30317), 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazolen (HU-OS T(28322), Aminen oder Aminsäuren (HU-OS T(26610) oder organischen Phosphorverbindungen (HU-PS 185612) im Boden für längere Zeit aufrechterhalten werden kann. Diese Zusatzstoffe zeigen in sich selbst keine oder nur geringe herbizide Wirkung und beeinflussen nicht nachträglich die Wirkung von Thiolcarbamat-Derivaten. Durch Verhinderung des Abbaus führen diese Hilfsstoffe zur Steigerung der Effektivität der Wirkstoffe.

Es sind Untersuchungen durchgeführt worden, um die Wirkung von α -Chlor-acetanilid-Derivaten zu verlängern. Hierbei wurde beobachtet, daß bei gleichzeitiger Verwendung von Aminen oder Aminsäuren die Wirkungsdauer, in manchen Fällen sogar die Selektivität, bedeutend erhöht werden kann (ungarische Patentanmeldung Nr. 3856/84). Diese Hilfsstoffe ermöglichen die Einstellung einer optimalen Wirkungsdauer, sowie die Verminderung der Verwendungsmenge der Wirkstoffe und die Erhöhung der Selektivität.

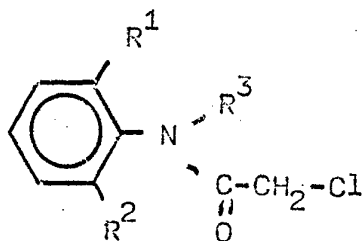
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen herbiziden Mitteln mit verlängerter Wirkungsdauer und hoher Selektivität gegenüber Kulturpflanzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, geeignete Komponenten aufzufinden, die in Mischung herbizide Mittel mit den gewünschten Eigenschaften ergeben.

Erfindungsgemäß werden herbizide Mittel mit verlängerter Wirkung zur Verfügung gestellt, enthaltend 0,5–95 Gew.-% α -Chlor-acetanilid-Derivate der allgemeinen Formel I

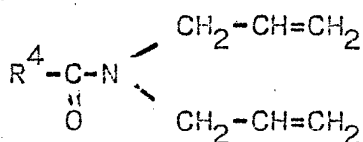


worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden für Wasserstoff, Halogen, Alkyl mit 1–3 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1–3 Kohlenstoffatomen, und

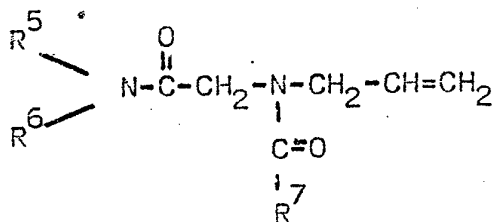
R^3 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2–6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-alkyl mit je 1–4 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen oder Pirazolyalkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil stehen,

und gegebenenfalls weitere Herbizide als Wirkstoff, sowie 1–80 Gew.-% N,N-Diallyl-acetamid-Derivate der allgemeinen Formel II



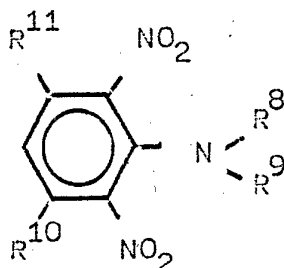
II

oder N-Allyl-N',N'-disubstituierte Glicinamid-Derivate der allgemeinen Formel III



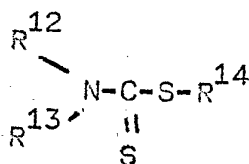
III

oder 2,6-Dinitro-anilin-Derivate der allgemeinen Formel IV



IV

oder Dithio-carbammat-Derivate der allgemeinen Formel V



V

als Wirkungsverlängerungsmittel neben den üblichen Hilfsstoffen, wobei das Gewichtsverhältnis von Herbiziden zu den Extendern 200:1–1:10 beträgt.

In den allgemeinen Formeln stehen

- R^4 für Halogen, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–20 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiert sein kann, geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiert sein kann, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl mit je 3–10 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, Halogenalkyl, Carbamyl, Nitro und/oder Carboxyl substituiert sein können, Carbalkoxy mit 2–10 Kohlenstoffatomen, sowie N-Alkenyl-carbamylalkyl, N-Alkenyl-carbamyl-alkoxy, Alkyl-, oder N-Alkyl-N-Alkyl-carbamyl-alkoxy-alkyl mit je 1–20 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen und/oder 2–20 Kohlenstoffatomen in Alkenylteilen, außerdem für Alkinoxy, mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Halogen-alkoxy mit 1–20 Kohlenstoffatomen, Thiocianato-alkyl, Alkenylamino-alkyl, Alkyl-carboalkyl, Cianoalkyl, Cianatoalkyl, Alkenylamino-sulfonoalkyl, Alkylthioalkyl, Halogen-alkyl-carbenyl-oxy-alkyl, Alkoxy-carboalkyl, Halogen-alkenyl-carbonyl-oxy-alkyl, Hydroxy-halogen-alkoxy-alkyl, Hydroxy-alkyl, Alkoxy-sulfono-alkyl mit je 1–20 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen und/oder 2–20 Kohlenstoffatomen in Alkenylteilen, außerdem für Furyl-thienyl, Alkyl-dithiolenyl, oder Thienalkyl mit je 1–20 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen, für Halogenalkyl-carbamyl, Phenyl-alkyl, oder Phenylhalogen-alkyl mit je 1–20 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen, für Phenyl-alkenyl mit 2–20 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, welches am Phenylring gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen, Alkyl und/oder Alkoxy substituiert sein kann, Halogen-phenoxy, für Phenyl-alkoxy, Halogen-thiophenyl-alkyl, oder Halogen-phenoxy-alkyl mit je 1–20 Kohlenstoffatomen in Alkylteilen, Dicycloalkyl mit 4–20 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl-carbamyl, piridiny, Alkyl-carbamyl-piridiny, Dialkenyl-carbamyl-bicyclo-alkenyl oder Alkyl-carbamyl-bicycloalkenyl mit je 2–20 Kohlenstoffatomen in Alkenylteilen und/oder in Alkylteilen,
- R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5–6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, durch Alkyl, Alkoxy, mit je 1–3 Kohlenstoffatomen und/oder Halogen einfach oder mehrfach substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder R^5 und R^6 bilden gemeinsam eine Hexamethylenkette, welche mit dem Stickstoff, an dem sie gebunden ist, einen heterocyclischen Ring bildet,
- R^7 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, oder Thioalkyl, mit je 1–5 Kohlenstoffatomen, welche einfach oder mehrfach durch Halogen substituiert sein können, sowie Alkenyl mit 2–5 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Benzyl,
- R^8 für Wasserstoff, Tetrahydro-furyl, Cyclopropyl, oder Cyclopropyl-methyl sowie für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiert sein kann, sowie für Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen

- R⁹ für Wasserstoff, Alkoxy-alkyl mit 2–6 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Propionmethyramid, oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Alkenyl oder Alkynyl mit je 2–10 Kohlenstoffatomen,
- R¹⁰ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, welches gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiert sein kann, sowie Methyl-sulfonyl, Methoxy, oder Amino-sulfonyl,
- R¹¹ für Wasserstoff oder Amino,
- R¹² für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Bicycloalkyl, mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, sowie für Cycloalkyl oder Cycloalkenyl mit je 3–6 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch Alkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können,
- R¹³ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3–6 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Benzyl, Alkenyl oder Alkynyl mit je 2–10 Kohlenstoffatomen, oder R¹² und R¹³ bilden gemeinsam eine Hexamethylen-imino-Gruppe,
- R¹⁴ für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1–10 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls einfach oder mehrfach durch Halogen substituiertes Alkenyl mit 2–10 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die Wirkungsdauer und Selektivität von α -Chlor-acetanilid-Derivaten durch N,N-diallyl-acetamid-Derivate der allgemeinen Formel II (Tabelle I), oder N-Allyl-N',N'-disubstituierte Glicinamid-Derivate der allgemeinen Formel III (Tabelle II) oder 2,6-Dinitro-anilin-Derivate der allgemeinen Formel IV (Tabelle III) oder Dithiocarbamat-Derivate der allgemeinen Formel V (Tabelle IV) deutlich erhöht werden kann.

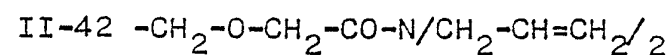
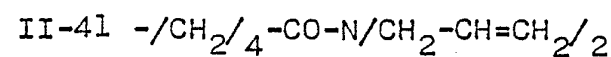
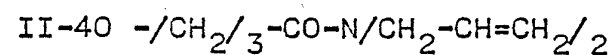
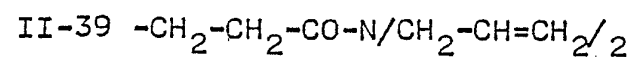
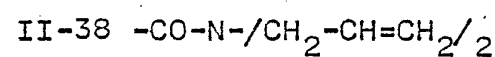
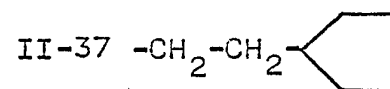
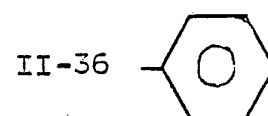
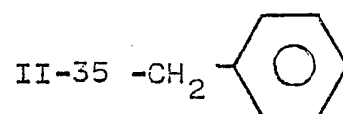
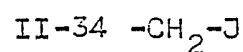
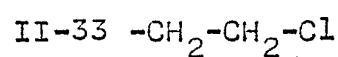
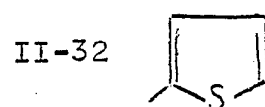
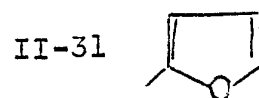
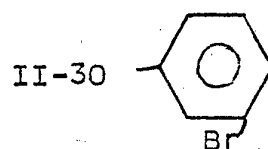
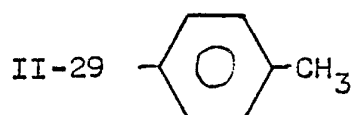
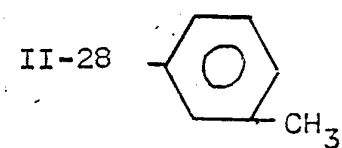
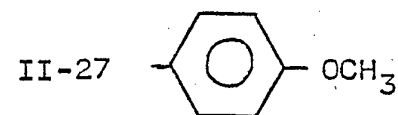
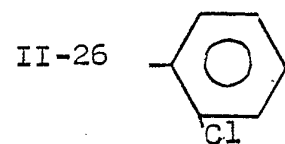
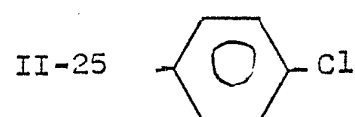
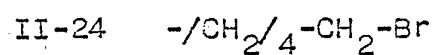
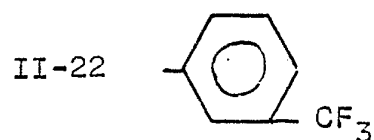
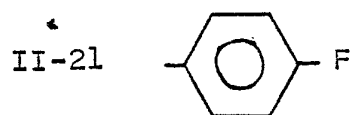
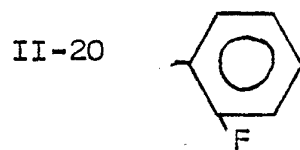
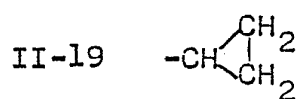
Tabelle I

Verwendbare N,N-Diallyl-acetamid-Derivaten der allgemeinen Formel II

Verbindung Nr.	R ⁴	Verbindung Nr.	R ⁴
II-1	-CH ₃	II-10	-CF ₂ -C ₂ F ₅
II-2	-C ₂ H ₅	II-11	-CO-OC ₂ H ₅
II-3	-CHCl ₂	II-12	-C(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₇
II-4	-CH ₂ Cl	II-13	-CH(CH ₃)-C ₃ H ₇
II-5	-CCl ₃	II-14	-C ₉ H ₁₉
II-6	-CH(CH ₃)Br	II-15	-C ₈ H ₁₃
II-7	-C(CH ₃) ₂ Br	II-16	-C ₃ H ₇
II-8	-CCl ₂ -CH ₃	II-17	-CH=CH-CH ₃
II-9	-CCl=CCl ₂	II-18	-CH=CH-CH=CH-CH ₃

Verbindung Nr. R⁴

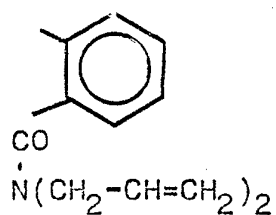
Verbindung Nr. R⁴



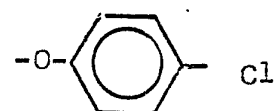
Verbindung Nr. R^4

Verbindung Nr. R^4

II-43



II-54

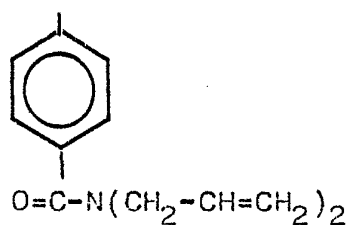


II-55 $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CN}$

II-56 $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$

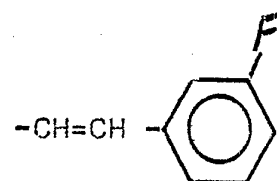
II-57 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$

II-44

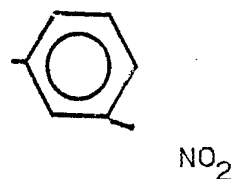


II-45 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_2$

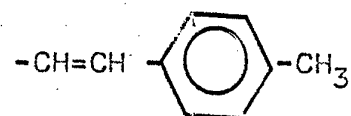
II-58



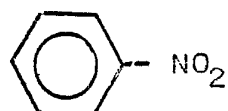
II-46



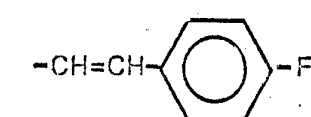
II-59



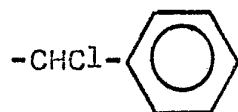
II-47



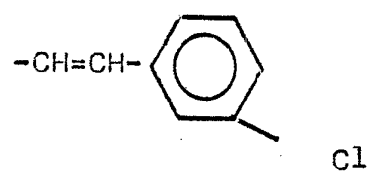
II-60



II-48



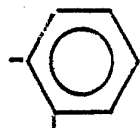
II-61



Verbindung Nr. R^4

Verbindung Nr. R^4

II-49



$O=C-OH$

II-50

$-Cl$

II-51

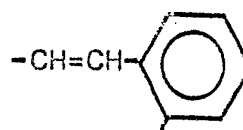
$-O-CH_2-\bar{C}=C-CH_3$

II-62 $-CH_2-SO_2-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

II-63 $-CH(S-C_2H_5)_2$

II-64 $-CH_2-O-CO-CHCl_2$

II-65



F

II-52

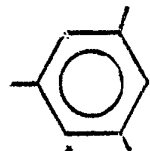
$-OC_2H_4Cl$

II-53

$-OCH_2-CHCl_2$

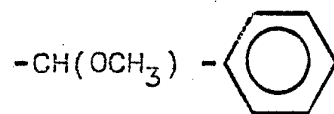
$CO-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

II-66

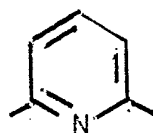


$CO-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

II-67

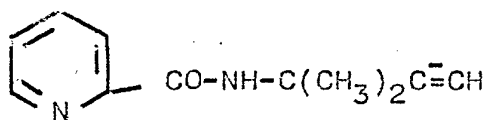


II-68

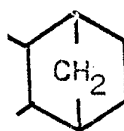
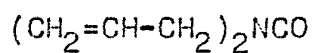


$CO-N(CH_2-CH=CH_2)_2$

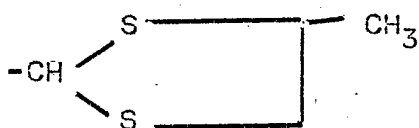
II-69



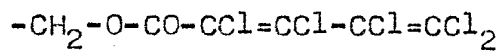
II-70



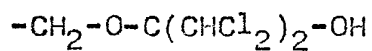
II-71



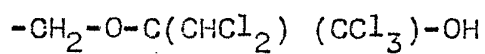
II-72



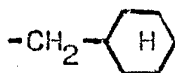
II-73



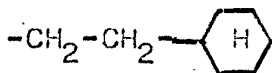
II-74



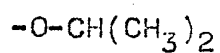
II-75



II-76



II-77



Die obigen Verbindungen und ihre Herstellung ist bekannt (i. e. z. B. HU-PS 165736). Diese Verbindungen verwendet man als Antidoten.

Ihre Verwendbarkeit zur Verlängerung der Wirkstoffdauer war früher nicht bekannt.

Tabelle II.

Verwendbare N-Allyl-N',N'-disubstituierten Glicinamid-Derivaten der allgemeinen Formel III

Verbindung Nr.	R ⁵	R ⁶	R ⁷
III-1	Phenyl	Ethyl	Methyl
III-2	Phenyl	Ethyl	Ethyl
III-3	Phenyl	Ethyl	n-Propyl
III-4	Phenyl	Ethyl	i-Propyl
III-5	Phenyl	Ethyl	Allyl
III-6	Phenyl	Ethyl	n-Butyl
III-7	Phenyl	Ethyl	sec-Butyl
III-8	Phenyl	Ethyl	i-Butyl
III-9	Phenyl	Ethyl	tert-Butyl
III-10	Allyl	Allyl	Methyl
III-11	Allyl	Allyl	Ethyl
III-12	Allyl	Allyl	Allyl
III-13	Ethyl	Ethyl	Allyl
III-14	i-Butyl	i-Butyl	Ethyl
III-15	Methyl	Methyl	n-Propyl
III-16	Methyl	Methyl	i-Propyl
III-17	Methyl	Methyl	Allyl
III-18	Methyl	Methyl	Ethyl
III-19	Ethyl	Ethyl	n-Propyl
III-20	Ethyl	Ethyl	i-Propyl
III-21	Ethyl	Ethyl	Ethyl
III-22	Cyclohexyl	Ethyl	Ethyl
III-23	Phenyl	H	Ethyl
III-24	Allyl	H	Allyl
III-25	n-Propyl	n-Propyl	Allyl
III-26	Cyclohexyl	H	Allyl
III-27	Phenyl	H	Allyl
III-28	2,6-Dimethyl-phenyl	H	Ethyl
III-29	2,6-Diethyl-phenyl	H	Ethyl
III-30	Hexamethylen		Ethyl
III-31	3-Chlor-phenyl	H	Ethyl
III-32	Ethyl	Ethyl	n-Butyl
III-33	Ethyl	Ethyl	i-Butyl
III-34	Ethyl	Ethyl	sec-Butyl
III-35	Ethyl	Ethyl	tert-Butyl
III-36	Phenyl	Methyl	Ethyl
III-37	Phenyl	Methyl	n-Propyl
III-38	Phenyl	Methyl	Allyl
III-39	Phenyl	i-Propyl	Ethyl
III-40	Phenyl	i-Propyl	Allyl
III-41	Methyl	H	Methyl
III-42	Ethyl	H	Ethyl
III-43	n-Propyl	H	n-Propyl
III-44	i-Propyl	H	i-Propyl
III-45	n-Butyl	H	n-Butyl
III-46	i-Butyl	H	i-Butyl
III-47	sec-Butyl	H	sec-Butyl
III-48	Benzyl	H	Benzyl
III-49	n-Propyl	n-Propyl	Allyl
III-50	Phenyl	Methyl	Methyl
III-51	Phenyl	Methyl	i-Propyl
III-52	2,6-Dimethyl-phenyl	H	Methyl
III-53	2,6-Dimethyl-phenyl	H	Allyl
III-54	2,6-Diethyl-phenyl	H	Methyl
III-55	2,6-Diethyl-phenyl	H	Allyl
III-56	Allyl	H	n-Butyl
III-57	Allyl	H	i-Butyl
III-58	Allyl	H	i-Propyl
III-59 ^e	Allyl	H	n-Propyl
III-60	Allyl	H	Ethyl

Die obigen Verbindungen, ihre Herstellung und Verwendung als Antidoten ist bekannt. (ungarische Patentmeldung Nr. 2565/83). Ihre Verwendbarkeit zur Verlängerung der Wirkungsdauer war früher nicht bekannt.

Tabelle III.

Verwendbare Dinitro-anilin-Derivate der allgemeinen Formel IV

Verbindung Nr.	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	R ¹¹
IV-1	Ethyl	Butyl	CF ₃	H
IV-2	n-Propyl	n-Propyl	CF ₃	H
IV-3	n-Propyl	β-Chlorethyl	CF ₃	H
IV-4	Allyl	β-Chlorethyl	CF ₃	H
IV-5	Allyl	Allyl	CF ₃	H
IV-6	Ethyl	β-Chlorethyl	CF ₃	H
IV-7	Ethyl	β-Bromethyl	CF ₃	H
IV-8	β-Methyl-allyl	Ethyl	CF ₃	H
IV-9	n-Propyl	β-Bromethyl	CF ₃	H
IV-10	β-Methoxy-ethyl	β-Chlorethyl	CF ₃	H
IV-11	i-Propyl	Propargyl	CF ₃	H
IV-12	n-Propyl	Allyl	CF ₃	H
IV-13	n-Propyl	Propargyl	CF ₃	H
IV-14	β-Chlorethyl	β-Chlorethyl	CF ₃	H
IV-15	β-Methoxy-ethyl	β-Methoxy-ethyl	CF ₃	H
IV-16	n-Propyl	Cyclopropyl	CF ₃	H
IV-17	n-Propyl	Tetrahydrofuramid	CF ₃	H
IV-18	Ethyl	Tetrahydrofuryl	CF ₃	H
IV-19	n-Propyl	Cyclopropylmethyl	CF ₃	H
IV-20	n-Propyl	Allyl	Methyl-sulfonyl	H
IV-21	n-Propyl	n-Propyl	Methyl-sulfonyl	H
IV-22	n-Propyl	n-Propyl	Aminosulfonyl	H
IV-23	n-Propyl	n-Propyl	Methyl	H
IV-24	sec-Butyl	sec-Butyl	tert-Butyl	H
IV-25	n-Propyl	n-Propyl	i-Propyl	H
IV-26	Ethyl	Ethyl	CF ₃	Amino
IV-27	Methyl	β-Chlorethyl	Methyl	H
IV-28	n-Propyl	n-Propyl	Methoxy	H
IV-29	β-Chlorethyl	β-Chlorethyl	Methyl	H

Die obigen Verbindungen sind z. B. aus US-PS 3257 190, DE-OS 1643719 oder HU-PS 169820, sowie ihre herbizide Wirkung aus HU-OS T/30851 bekannt.

Ihre Verwendbarkeit zur Verlängerung der Wirkungsdauer war früher nicht bekannt.

Tabelle IV.

Verwendbare Dithiocarbamat-Derivaten der allgemeinen Formel V

Verbindung Nr.	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴
V-1	Methyl	Methyl	Methyl
V-2	Methyl	Methyl	Ethyl
V-3	Allyl	Allyl	Methyl
V-4	Methyl	Ethyl	i-Propyl
V-5	Hexamethylen-imino		Ethyl
V-6	Ethyl	Ethyl	2-Chlor-allyl
V-7	Methyl	Benzyl	n-Butyl
V-8	Ethyl	Ethyl	p-Chlor-benzyl
V-9	Allyl	Allyl	Allyl
V-10	Bicyclo/2,2,1/-heptyl	Ethyl	Ethyl
V-11	i-Propyl	i-Propyl	2,3,3-Trichlor-Allyl
V-12	Ethyl	Cyclohexyl	Ethyl
V-13	n-Propyl	n-Propyl	2,3-Dichlorallyl
V-14	Methyl	Phenyl	Allyl
V-15	n-Butyl	n-Butyl	2-Chlor-ethylen
V-16	i-Propyl	Propargyl	n-Propyl

Die Hilfsstoffe der allgemeinen Formel II–V können zur Verlängerung der Wirkungsdauer von herbiziden Mittel enthaltend Propachlor, Acetochlor, Alachlor, Butachlor oder Metholachlor, sowie gegebenenfalls weitere Wirkstoffe und/oder Antidote verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Hilfsstoffe und die α-Chlor-acetamid-Derivate können in ihren Formulierungen gleichzeitig in Form von

Fertigformulierungen oder Tankmischungen, oder getrennt vor oder nach der Aussaat, bzw. vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen im früheren Stadium in den Boden eingearbeitet oder auf die Pflanzen aufgetragen werden. Bei getrennter Verwendung soll man eine möglichst kurze Zeit zwischen der Applizierung der Wirkstoff-Formulierung und der Hilfsstoff-Formulierung einhalten.

Das Gewichtsverhältnis von den Hilfsstoffen zu den α -Chlor-acetamid-Derivaten kann abhängig von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der zwei Verbindungen, von den Kulturpflanzen, von den Unkräutern, von den Eigenschaften des Bodens und von anderen Umständen in einem größeren Bereich variiert werden.

Die Formulierungen enthalten 0,5 bis 95 Gew.-% Wirkstoff und 1 bis 80 Gew.-% Hilfsstoff, wobei das Gewichtsverhältnis Wirkstoff zu Hilfsstoff 200:1–1:10, vorzugsweise 60:1 bis 3:1, insbesondere 12:1–1,5:1 beträgt.

Die angewandte Hilfsstoffmenge hängt im wesentlichen von der Abbaufähigkeit des Bodens ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmenge zwischen 0,2–10 kg Hilfsstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,5–5 kg pro ha, insbesondere zwischen 1–2 kg pro ha.

Erfindungsgemäß werden beansprucht die Formulierungen in Form von Konzentraten, sowie die aus diesen durch Verdünnen bereiteten Anwendungsformen. Es werden weiterhin Anwendungsformen beansprucht, welche unmittelbar vor der Anwendung im Tank oder in der Sprühanlage durch Vermischen von Wirkstoff-Formulierung, enthaltend gegebenenfalls Antidote, sowie von Hilfsstoff-Formulierung enthaltend des Wirkungsverlängerungsmittel, und gegebenenfalls durch Verdünnen hergestellt wurden. Die Hilfsstoff-Formulierung enthält im allgemein 0,1–95 Gew.-%, vorzugsweise 1–80 Gew.-%

Wirkungsverlängerungsmittel.

Als Formulierungen können die bekannten, in Landwirtschaft verwendbaren festen oder flüssigen Formulierungen verwendet werden, welche neben dem Wirkstoff und dem Wirkungsverlängerungsmittel 1–96 Gew.-% feste oder flüssige Streckmittel und gegebenenfalls 0,1–25 Gew.-% oberflächenaktive Mittel enthalten.

Als Trägerstoff können landwirtschaftlich verwendbare, natürliche oder synthetische organische oder anorganische Stoffe verwendet werden. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage z. B. Tonerde, natürliche oder synthetische Silicate, Kieselsäure, Dolomit, Kaolin, pflanzliche Granulate und Stärke. Als flüssige Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. Wasser, Alkohole, Ester, Ketone, Mineralöl-Fractionen, aromatische, aliphatische oder cyclische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Dimethyl-formamid, Dimethyl-sulfoxid und N-Methyl-pirrolidon.

Als oberflächenaktive Mittel kommen in Frage:

ionische und/oder nicht ionogene Emulgier-, Dispergier- oder Netzmittel, z. B. Salze von Ligninsulfonsäure, Salze von Phenosulfosäure oder Naphthalinsulfonsäure, Ethylen-oxid, sowie Polykondensate von Fettalkoholen, Fettsäure oder Fettsäure-amiden, weiterhin Aryl-alkyl-sulfonate, substituierte Phenole, Alkyl-phenole, Aryl-phenole und poly-oxethylierte Phenole, weiterhin Kresol-formaldehydkondensate, Sulfitaugen und ähnliche Stoffe.

Die erfindungsgemäßen Mittel können als feste Formulierungen in Form von Pulver, Stäubemittel oder Granulate bzw. als flüssige Formulierungen in Form von Lösungen, emulgierbaren Konzentraten, Emulsionen, konzentrierten Suspensionen, vernetzbaren Pulvern, Stäubepulver oder Pasten vorhanden sein. Die konzentrierten Formulierungen können entsprechenderweise verdünnt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch in Mischung mit bekannten Pflanzenschutzmitteln Verwendung finden. Für die Mischungen kommen Herbizide, Schädlingsbekämpfungsmittel, Fungizide, Bakterizide und wachstumsregulierende Mittel in Frage, welche mit α -Chlor-acetanilid-Derivaten kompatibel sind.

Die Anwendung der Formulierungen, gegebenenfalls nach Verdünnen, geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Sprühen, Spritzen, Streuen oder Stäuben.

Ausführungsbeispiel

Die Zusammensetzung und die Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor, ohne die Anmeldung auf diese einzuschränken.

Beispiel I

Benetzbares Pulver

1 g N,N-Diallyl-dichlor-acetamid (Verbindung II-3) vermischt man mit 3 g Dichlor-methan und die Mischung wird im Pulvermischer auf 10 g adsorptionsfähigen Silicat Trägerstoff aufgesprüht. Das Lösungsmittel wird bei 40–50°C unter vermindertem Druck abgedampft. Man fügt 60 g Propachlor als Wirkstoff, sowie 2 g Netzer IS Netzmittel (aliphatisches Sulfonsäure-Na Salz), 3 g Kresol-formaldehyd Kondensat und 5 g Sulfitaugen, sowie 19 g Kieselgut Streckmittel zu. Die Pulvermischung wird homogenisiert und in Alpine 100 LV (Ultraplex) Mühle feingemahlen.

So erhält man benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 61 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zum Wirkungsverlängerungsmittel 60:1 beträgt.

Beispiel II

Benetzbares Pulver

5 g N,N-Diallyl-chlor-acetamid (Verbindung Nr. II-4) wird im Pulvermischer auf 15 g adsorptionsfähigen synthetischen Silicat Trägerstoff (Wessalon 50) aufgesprüht. Man fügt 60 g Propachlor Wirkstoff, sowie 2 g aliphatisches Sulfonsäure-Na Netzmittel, 3 g Kresol-formaldehyd-kondensat Dispergiermittel und 5 g Sulfitaugen, sowie 10 g Kaolin Streckmittel zu. Die Pulvermischung wird homogenisiert und in einer Mühle vom Typ Alpine 63C (Kontraplex) feingemahlen. So erhält man benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 65 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zu dem Wirkungsverlängerungsmittel 12:1 beträgt.

Beispiel III

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 15 g Propachlor und 50 g Xylol und 20 g Dimethyl-formamid. Zu dieser Lösung fügt man 5 g N,N-Diallyldichlor-acetamid (Verbindung Nr. II-3) und 10 g Emulgiermittelmischung (eine Mischung von Dodecylbenzolsulfonsäure-Ca und Alkyl-aryl-polyglycoether). Die Mischung wird durch Rühren homogenisiert und filtriert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 20 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zu dem Wirkungsverlängerungsmittel 3:1 beträgt.

Beispiel IV

Emulgierbares Konzentrat

Man löst unter Rühren 24 g Acetochlor Wirkstoff in einer Mischung von 26 g o-Xylol, 12 g Chlor-benzol und 12 g Ethylen-chlorhydrin. Zu dieser Lösung fügt man 16 g N,N-Diallyl-chlor-acetamid (Verbindung Nr. II-4) und 10 g Emulgiermittelmischung (Analog-Beispiel III). Die Mischung wird durch Rühren homogenisiert und filtriert.

So erhält man ein emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 40 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Acetochlor zu dem Wirkungsverlängerungsmittel 3:2 beträgt.

Beispiel V

Benetzbares Pulver

Man löst 5 g Alachlor und 0,8 g N-Allyl-N',N'-disubstituierten Glycinamid-Derivat (Verbindung Nr. III-9, im weiteren DKA-9) in 10 g Dichlormethan. Diese Lösung wird unter Rühren auf 24,2 g amorph Kieselgur aufgesprüht. Das Lösungsmittel wird bei 30–40°C im Wirbelstromtrockner abgedampft. Zu der Pulvermischung fügt man 60 g Kieselgur Trägerstoff, 3 g Alkyl-sulfonsäure-Na Netzmittel, 3 g Kresol-formaldehyd-kondensat und 4 g Sulfitaubleuge Dispergiermittel. Die Mischung wird in einer Mühle der Typ Alpine 63C (Kontraplex) feingemahlen.

So erhält man benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 5,8 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Alachlor zu DKA-9 6,25:1 beträgt.

Beispiel VI.

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 50 g Alachlor und 0,25 g N-Allyl-N',N'-disubstituierten Glicinamiderivat (Verbindung III-24, im weiteren DKA-24) in einer Mischung von 22 g Xylol und 21,75 g Dichlormethan. Man fügt 6 g Emulgiermittelmischung aus Alkyl-aryl-sulfonsäure-Ca und Fettsäure-polyglycol-ester zu. Die Lösung wird durch Rühren homogenisiert und filtriert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 50,25 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Alachlor zu DKA-24 200:1 beträgt.

Beispiel VII.

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 30 g Butachlor und 20 g DKA-24 in einer Mischung von 16 g Xylol, 16 g Dichlor-methan und 8 g Dimethylformamid. Die Lösung wird unter Rühren mit 10 g Emulgiermittelmischung aus Alkyl-aryl-sulfonsäure-Ca und Fettsäure-polyglycol-ester vermischt. Man homogenisiert durch 15–20 Minuten Rühren, und filtriert.

So erhält man ein emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 50 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Butachlor zu DAK-24 3:2 beträgt.

Beispiel VIII.

Emulgierbares Konzentrat

Man versetzt 5 g Alachlor Wirkstoff mit 32 g DKA-46 (Verbindung Nr. III-46), und löst in einer Mischung von 25 g Xylol, 20 g Dichlor-methan und 15 g Dimethylformamid. Man fügt 6,5 g Emulsogen IP (Alkyl-phenol-polyethylen-glycol-ether) und 1,5 g Emulsogen EL (Oxethyliertes Rizinusöl) unter Rühren zu, homogenisiert und filtriert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 37 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Alachlor zu DKA-46 1:6,4 beträgt.

Beispiel IX.

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 65 g Alachlor und 5 g DKA-57 (Verbindung Nr. III-57) in einer Mischung von 12 g Xylol und 11 g Dimethyl-formamid. Man fügt eine Emulgiermittelmischung aus 4 g Emulsogen IP und 3 g Emulsogen EL zu, homogenisiert 15 Minuten und filtriert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 70 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Alachlor zu DKA-57 13:1 beträgt.

Beispiel X.

Emulgierbares Konzentrat

Man versetzt 5 g Acetochlor mit 32 g DKA-33 (Verbindung Nr. III-33) und löst in einer Mischung von 20 g Xylol, 15 g Dichlor-methan und 10 g Dimethyl-formamid. Zu der Lösung fügt man unter Rühren eine Emulgiermittelmischung aus 6 g Emulsogen IP und 2 g Emulsogen EL. Nach Homogenisierung wird die Lösung filtriert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 37 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Acetochlor zu DKA-33 1:6,4 beträgt.

Beispiel XI.

Benetzbares Pulver

Man homogenisiert eine Stunde in Kugelmühle 60 g Propachlor, 1 g Allyl-fluralyn /2,6-Dinitro-N,N-Diallyl-4-/trifluor-methyl/-anilin, Verbindung Nr. IV-5/, 2 g aliphatischen Sulfonsäure-Na Netzmittel, 3 g Kresol-formaldehyd Kondensat Dispergiermittel und 5 g Sulfitaubleuge, sowie 15 g synthetischen Silicat Trägerstoff und 14 g Kieselgur. Die Mischung wird in einer Mühle vom Typ Alpine 100LV (Ultraplex) feingemahlen.

So erhält man ein benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 61 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zu Allylfluralyn 60:1 beträgt.

Beispiel XII

Benetzbares Pulver

In einer Kugelmühle homogenisiert man eine Stunde 60 g Propachlor, 5 g Allyl-fluralyn, 2 g aliphatisches Sulfonsäure-Na Netzmittel, 3 g Kresol-formaldehyd-kondensat Dispergiermittel, 5 g Sulfitablauge, 10 g synthetischen Silicat Trägerstoff und 15 g Kieselgur. Die Mischung wird in einer Mühle vom Typ Alpina 100 LV (Ultraplex) feingemahlen. So erhält man ein benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 65 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zu Allyl-fluralyn 12:1 beträgt.

Beispiel XIII

Benetzbares Pulver

In einer Kugelmühle homogenisiert man analog Beispiel 12 45 g Propachlor, 15 g Allyl-fluralyn, 2 g aliphatisches Sulfonsäure-Na Netzmittel, 3 g Kresol-formaldehyd Kondensat Dispergiermittel, 5 g Sulfitablauge, 15 g synthetischen Silicat Trägerstoff und 15 g Kieselgur.

So erhält man ein benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 60 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zu Allylfluralyn 3:1 beträgt.

Beispiel XIV

Benetzbares Pulver

In einer Kugelmühle homogenisiert man analog Beispiel 12. 36 g Propachlor, 24 g Ethalfluralyn (2,6-Dinitro-N-)p-methyl-allyl)-N-Ethyl-4-(trifluor-methyl)-anilin, Verbindung Nr. IV-8, 2 g aromatisches Sulfonsäure-Na Netzmittel, 3 g Kresol-formaldehyd-kondensat Dispergiermittel, 5 g Sulfitablauge, 15 g synthetisches Silicat und 15 g Kieselgur.

So erhält man ein benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 60 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor Ethal-fluralyn 3:2 beträgt.

Beispiel XV

Emulgierbares Konzentrat

Man löst unter Rühren 20 g Acetochlor 6 g Allyl-fluralyn in einer Mischung von 40 g Xylol und 24 g Dimethyl-formamid. Zu der Lösung fügt man 10 g Emulgiermittelmischung (Dodecyl-benzol-sulfonsäure-Ca und Alkyl-aryl-polyglycolether). Die Mischung wird homogenisiert und filtriert.

So erhält man ein emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 26 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Acetochlor und Allyl-fluralyn 10:3 beträgt.

Beispiel XVI

Benetzbares Pulver

In einer Kugelmühle homogenisiert man analog Beispiel 12 60 g Alachlor und 5 g Allyl-fluralyn, sowie die im Beispiel 12 gegebenen Hilfsstoffe.

So erhält man ein benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 65 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Alachlor zu Allyl-fluralyn 12:1 beträgt.

Beispiel XVII

Benetzbares Pulver

In einer Kugelmühle homogenisiert man analog Beispiel 12 45 g Propachlor und 15 g DKA-24, sowie die im Beispiel 13 angegebenen Hilfsstoffe.

So erhält man ein benetzbares Pulver mit einem Wirkstoffgehalt von 60 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zu DKA-24 3:1 beträgt.

Beispiel XVIII

Emulgierbares Konzentrat

Man vermischt 1,5 g Alachlor Wirkstoff mit 8,5 g Ethal-fluralyn, und löst in einer Mischung von 45 g Xylol, 20 g Dichlor-methan und 17 g Dimethyl-formamid. Man fügt Emulgiermittelmischung aus 6 g Emulsogen IP und 2 g Emulsogen EL zu, homogenisiert und filtriert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 10 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Alachlor zu Ethal-fluralyn 1,5:8,5 beträgt.

Beispiel XIX

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 40 g Acetochlor Wirkstoff unter Rühren in einer Mischung von 13 g o-Xylol, 6 g Chlor-benzol, und 6 g Ethylen-chlorhydrin. Zu der Lösung fügt man 40 g Trifluralyn /2,6-Dinitro-N,N-di/n-propyl/-4-/trifluor-methyl/-anilin, Verbindung Nr. IV-2/ und 5 g Emulgiermittelmischung (analog Beispiel 3) zu. Die Mischung wird durch Rühren homogenisiert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 80 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Acetochlor zu Trifluralyn 1:1 beträgt.

Beispiel XX

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 32 g Butachlor und 8 g Trifluralyn in einer Mischung von 20 g Xylol, 20 g Dichlor-methan und 10 g Dimethyl-formamid. Zu der Lösung fügt man unter Rühren 10 g Emulgiermittelmischung aus Alkyl-aryl-sulfonsäure-Ca und Fettsäure-polyglycolester. Die Lösung wird durch 15–20 Minuten Rühren homogenisiert und filtriert.

So erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 40 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Butachlor zu Trifluralyn 4:1 beträgt.

Beispiel XXI

Wäßrige Dispersion

Man löst 19g Propachlor und 1g Dithio-carbamat-Derivat (Verbindung Nr. V-3) in einer Mischung von 8g Xylol, 8g Ethylenoxid, und 1g Ölsäure-N-mono-ethanolamid, und fügt 3g Dispergiermittelmischung aus Dodecylbenzolsulfonsäure-Ca, Ethylen-oxid und Rizinusöl zu. Die Lösung wird in 60g Wasser gegossen und gleichmäßig verteilt.

So erhält man wäßrige Dispersion mit einem Wirkstoffgehalt von 20 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Propachlor zu Dithio-carbamat-Derivat 19:1 beträgt.

Beispiel XXII

Wäßrige Dispersion

Man löst 20g Alachlor und 10g Dithio-carbamat-Derivat (Verbindung Nr. V-9) in einer Mischung von 15g Cyclohexanol, 5g Ethylenoxid und 15g Mineralöl Fraktion (Siedetemperatur 210–250°C). Die Lösung wird in 35g Wasser gegossen und gleichmäßig verteilt.

So erhält man wäßrige Dispersion mit einem Wirkstoffgehalt von 30 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Alachlor zu Dithio-carbamat-Derivat 2:1 beträgt.

Beispiel XXIII

Wäßrige Dispersion

In einer Kugelmühle vermischt man analog Beispiel 12 0,5g Acetochlor und 0,5g Dithio-carbamat-Derivat (Verbindung Nr. V-5) mit 17g Lignin-sulfonsäure-natrium, 60g Kieselsäure Gel und 3g Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure-natrium. Die erhaltene Pulvermischung wird mit Wasser auf 1000g ergänzt und gleichmäßig verteilt.

So erhält man eine wäßrige Dispersion mit einem Wirkstoffgehalt von 0,1 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Acetochlor zu Dithio-carbamat-Derivat 1:1 beträgt.

Beispiel XXIV

Stäubemittel

Man vermischt 2,7g Butachlor und 0,3g Dithiocarbamat-Derivat (Verbindung Nr. V-14) mit 97g pulverisiertem Kaolin. So erhält man ein Stäubemittel mit einem Wirkstoffgehalt von 3 Gew.-%, wobei das Verhältnis von Butachlor zu Dithio-carbamat-Derivat 9:1 beträgt.

Beispiel XXV

Emulgierbares Konzentrat

Man löst unter Rühren 80g N,N-Diallyl-dichlor-acetamid (Verbindung Nr. II-3) in einer Mischung von 10g o-Xylol, 5g Chlorbenzol und 4,5g Ethylenchlor-hydrin.

Man fügt 0,5g Emulgiermittelmischung (Dodecylbenzol-sulfonsäure-Ca und Alkyl-aryl-polyglycolether) zu. Nach Homogenisieren erhält man ein emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkungsverlängerungsmittelgehalt von 80 Gew.-%.

Beispiel XXVI.

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 85g DKA-24 (Verbindung Nr. III-24) in einer Mischung von 5g Xylol, 5g Dichlor-methan und 4g Dimethyl-formamid.

Man verfügt 1g Emulgiermittelmischung (Alkyl-aryl-sulfonsäure-Ca und Fettsäure-polyglycol-ester) zu. Nach Homogenisieren erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkungsverlängerungsmittelgehalt von 85 Gew.-%.

Beispiel XXVII.

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 80g Allyl-fluralyn in einer Mischung von 10g Xylol und 8g Dimethyl-formamid und fügt 2g Emulgiermittelmischung (Dodecylbenzolsulfonsäure-Ca und Alkyl-aryl-polyglycol-ether) zu. Nach Homogenisieren erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkungsverlängerungsmittelgehalt von 80 Gew.-%.

Beispiel XXVIII.

Emulgierbares Konzentrat

Man löst 75g Dithio-carbamat-Derivat (Verbindung Nr. V-3) in einer Mischung von 10g Xylol, 4g Dichlor-methan und 10g Cyclohexanol und fügt 1g Emulgiermittel (Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure-Na) zu. Nach Homogenisieren erhält man emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkungsverlängerungsmittelgehalt von 75 Gew.-%.

Beispiel XXIX.

Test der Wirkungsverlängerungsmittel

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die Wirkung von Propachlor, welches in einer Menge von 6kg/ha auf Boden in Töpfen aufgesprüht wurde, durch Wirkungsverlängerungsmittel deutlich verlängert werden kann. In Töpfen mit einem Fassungsvermögen von 1000g Boden, haben wir 400g Boden eingeführt. Der verwendete Boden war mittelgebunden (Gebundenheit von Arany:60), pH_{KCl} = 5,88, Humusgehalt: 1,87%, $NO_3 + NO_2$ = 9,2 ppm, P_2O_5 = 81 ppm, und K_2O = 300 ppm. In diesen Boden haben wir 4 Samen von Mais der Typ NKPX-20, MVSC 484 und JX 97 SC, sowie 0,5g Panicum miliaceum ausgesät, und mit 100g Boden bedeckt. Zur Behandlung haben wir 6kg/ha Propachlor, sowie Wirkungsverlängerungsmittel in einer Menge von 0,1–0,5–2,0–4,0kg/ha getrennt, bzw. in Kombination aufgetragen. Der Wirkstoff Propachlor wurde in Form von handelsüblichen herbiziden Mittel SATECID[®] 65 WP nach Verdünnen mit Wasser verwendet. Zur Behandlung mit den Wirkungsverlängerungsmittel haben wir emulgierbare Konzentrate gemäß Beispielen 25–28 nach Verdünnen auf den Boden gegossen. Zur Behandlung mit Kombinationen von Propachlor mit Wirkungsverlängerungsmittel haben wir entweder die 2 obigen Mittel unmittelbar nacheinander oder die Mittel gemäß Beispielen 1–21 verwendet. Die biologische Wirkung wird mit der Art und Weise der Behandlung nicht beeinflusst. Der Boden wird danach mit Wasser in einer Menge von 60% seines Wasseraufnahmevermögens begossen, und der Wasserverlust wird täglich ersetzt. Die erste Aussaat wurde an den 13 Tagen durch Abmessung der Grünmasse bewertet. Eine zweite Aussaat wurde an den 15 Tagen und ihre Bewertung an den 23 Tagen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle V angegeben.

	Herbizide Dosis (kg/ha)	Unkraut- gewicht (%)	Wirkungsverlängerungsmittel Verbindung Nr.	Dosis (kg/ha)	Unkraut- gewicht (%)	Herbizide + Wirkungs- verlängerungsmittel (p + q kg/ha) Unkrautgewicht	
	p	X				gerechnet E _i	gefunden (%)
Propachlor	6	70	25.	0,1	102	71,4	34
				0,5	99	69,3	0
				2,0	95	66,5	15
				4,0	85	59,5	10
Propachlor	6	70	26.	0,1	108	75,6	75
				0,5	105	73,5	15
				2,0	102	71,4	36
				4,0	90	63,0	42
Propachlor	6	70	27.	0,1	72	50,4	31
				0,5	36	25,2	15
				2,0	19	13,3	0
				4,0	8	5,6	0
Propachlor	6	70	28.	0,1	95	66,5	63
				0,5	84	58,8	42
				2,0	72	50,4	33
				4,0	59	41,3	8

Bei der Bewertung der Ergebnisse haben wir gefunden, daß bei Verwendung von Propachlor in sich selbst könnten wir die Unkräuter der ersten Aussaat vollkommen bekämpfen (0% Unkrautgewicht), an den Unkräuter der zweiten Aussaat war jedoch der Wirkstoff wirkungslos (70% Unkrautgewicht). Der Mais wurde nicht beschädigt, seine Grünmasse war gleich, bzw. sogar höher als in der Kontrollversuch.

Die Wirkung von Propachlor kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkungsverlängerungsmittel deutlich verlängert werden. Es läßt sich daraus folgen, daß in der zweiten Aussaat eine vollkommene Bekämpfung von Unkräutern erreicht wurde (letzte Spalte, Zeile 2, 11, 12 und 16 in der Tabelle V.) oder die Wirkung war vielmehr höher wie es im Voraus zu erwarten war. Die Wirkung haben wir aufgrund der folgenden Gleichung von S. R. Colby (Weeds, 15 p:20–22 [1967]) berechnet:

$$E_i = \frac{X_i \cdot Y_i}{100}$$

In der Gleichung bedeuten X_i — das Unkrautgewicht in Prozent der Kontrollversuche bei Verwendung von Herbizid Wirkstoff in einer Menge von p kg/ha, Y_i — das Unkrautgewicht in Prozent der Kontrollversuche bei Verwendung von Wirkungsverlängerungsmittel in einer Menge von q kg/ha, E_i — das erwartete Unkrautgewicht in Prozent der Kontrollversuche bei Verwendung von herbiziden Wirkstoff und Wirkstoffverlängerungsmittel in einer Menge von /p + q/ kg/ha.

Beispiel XXX.

Test der Wirkungsverlängerungsmittel

Die biologischen Versuchen nach Beispiel XXIX. haben wir bei Unkraut *Poa pratensis* durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI. angegeben.

Tabelle VI.

	Herbizide Dosis (kg/ha)	Unkraut- gewicht (%)	Wirkungsverlängerungsmittel Verbindung Nr.	Dosis (kg/ha)	Unkraut- gewicht (%)	Herbizide + Wirkungs- verlängerungsmittel (p + q kg/ha) Unkrautgewicht	
	p	X				gerechnet E _i	gefunden (%)
Propachlor	6	93	25.	0,1	113	105	62
				0,5	125	116	0
				2,0	109	101	25
				4,0	92	86	13
Propachlor	6	93	26.	0,1	96	89	51
				0,5	78	73	0
				2,0	74	69	19
				4,0	69	64	7
Propachlor	6	93	27.	0,1	74	69	31
				0,5	62	58	17
				2,0	34	32	0
				4,0	17	16	0

	Herbizide Dosis (kg/ha)	Unkraut- gewicht (%)	Wirkungsverlängerungsmittel Verbindung- Nr.	Dosis (kg/ha)	Unkraut- gewicht (%)	Herbizide + Wirkungs- verlängerungsmittel (p + q kg/ha) Unkrautgewicht	
	p	X		q	Y	gerechnet Ei	gefunden (%)
Propachlor	6	93	28.	0,1	83	77	49
				0,5	71	66	31
				2,0	42	39	12
				4,0	23	21	0

Bei Bewertung der Ergebnisse haben wir gefunden: bei Verwendung von Propachlor könnten wir die Unkräuter der erste Aussaat vollkommen bekämpfen (0% Unkrautgewicht), die Wirkstoff war jedoch für Unkraut der zweiten Aussaat wirkungslos (93% Unkrautgewicht). Die herbizide Wirkung kann durch Kombinationen mit Wirkungsverlängerungsmittel deutlich erhöht werden, da auch die Unkräuter der zweiten Aussaat vollkommen bekämpft wurden (letzte Spalte, Zeile 2., 6., 8., 11., 12., und 16 der Tabelle VI) oder die Wirkung war deutlich höher als es zu erwarten war.