



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 D 403/04
C 07 D 405/04
C 07 D 409/04
A 01 N 43/90



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

(12) PATENTSCHRIFT A5

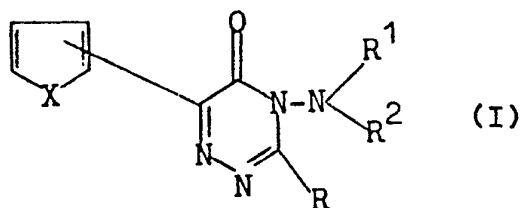
(11)

628 630

(21) Gesuchsnummer:	12705/77	(73) Inhaber:	Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
(22) Anmeldungsdatum:	18.10.1977		
(30) Priorität(en):	21.10.1976 DE 2647460	(72) Erfinder:	Dr. Helmut Timmler, Wuppertal 11 (DE) Dr. Wilfried Draber, Wuppertal 1 (DE) Dr. Ludwig Eue, Leverkusen 1 (DE)
(24) Patent erteilt:	15.03.1982		
(45) Patentschrift veröffentlicht:	15.03.1982	(74) Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen heterocyclisch substituierten 4-Amino-1,2,4-triazin-5-onen.

(57) Neue heterocyclisch substituierte 4-Amino-1,2,4-triazin-5-one der Formel I



in welcher

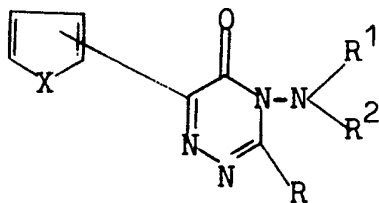
R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,
R¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
R² für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht und
X für Sauerstoff, Schwefel oder die NH-Gruppe steht, und deren Salze,

werden erhalten, indem man Diazabutadiene mit Hydrazin-Derivaten umsetzt, und gegebenenfalls erhaltene Verbindungen der Formel I in deren Salze überführt.

Die neuen Verbindungen können als wenigstens eine Wirkstoffkomponente in herbiziden Mitteln verwendet werden.

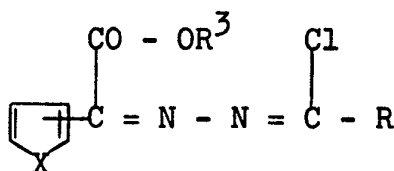
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen heterocyclisch substituierten 4-Amino-1,2,4-triazin-5-onen der Formel I



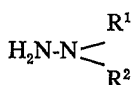
in welcher

R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,
 R^1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 R^2 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht und
 X für Sauerstoff, Schwefel oder die NH-Gruppe steht, und deren Salzen, dadurch gekennzeichnet, dass man Diazabutadiene der Formel II



in welcher

R und X die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^3 für Alkyl steht,
 mit Hydrazin-Derivaten der Formel III

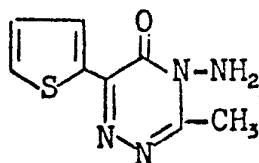


in welcher

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt, und gegebenenfalls erhaltene Verbindungen der Formel I in deren Salze überführt.

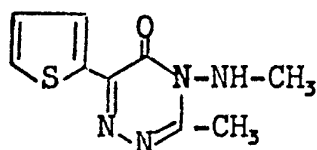
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und/oder in Gegenwart eines Säurebinders erfolgt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel



herstellt.

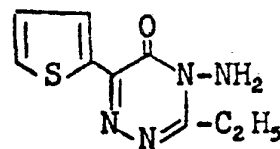
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel



herstellt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel

2

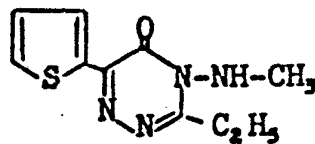


5

herstellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel

10

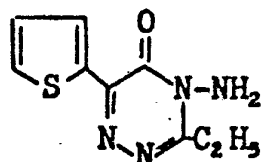


15

herstellt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel

25



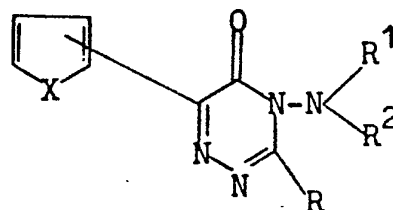
x HCl

30

herstellt.

8. Verwendung der neuen heterocyclisch substituierten 4-Amino-1,2,4-triazin-5-onen der Formel I

III 35



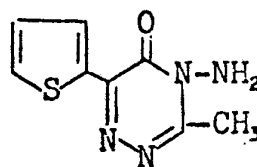
40

in welcher

45 R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,
 R^1 für Wasserstoff oder Alkyl steht,
 R^2 für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht und
 50 X für Sauerstoff, Schwefel oder die NH-Gruppe steht, und deren Salzen, als wenigstens eine Wirkstoffkomponente in herbiziden Mitteln.

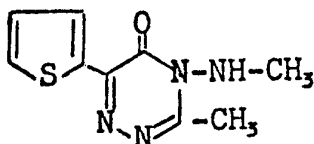
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoffkomponente die Verbindung der Formel

60



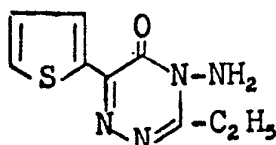
65 einsetzt.

10. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoffkomponente die Verbindung der Formel



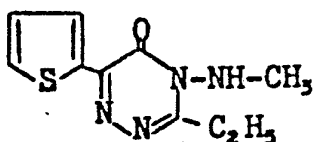
einsetzt.

11. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoffkomponente die Verbindung der Formel



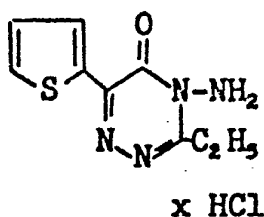
einsetzt.

12. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoffkomponente die Verbindung der Formel



einsetzt.

13. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Wirkstoffkomponente die Verbindung der Formel

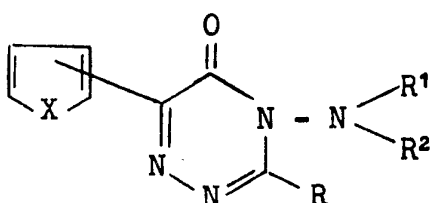


einsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen heterocyclisch substituierten 4-Amino-1,2,4-triazin-5-onen.

Es ist bereits bekannt geworden, dass man 1,2,4-Triazinone, wie z.B. 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-on, zur Unkrautbekämpfung, insbesondere zur selektiven Unkrautbekämpfung, verwenden kann (vgl. Deutsche Offenlegungsschrift 2 224 161). Deren allgemeine herbizide Wirkung ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer ganz befriedigend.

Es wurde gefunden, dass die neuen erfindungsgemäss herstellbaren heterocyclisch substituierten 4-Amino-1,2,4-triazin-5-one der Formel I



(I)

in welcher

R für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht,

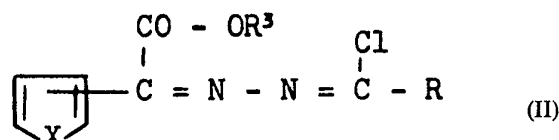
R¹ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

5 R² für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenylalkyl steht und

X für Sauerstoff, Schwefel oder die NH-Gruppe steht, und deren Salze im allgemeinen sehr gute herbizide Eigenschaften aufweisen.

10 Der fünfgliedrige Heterocyclyus ist in 2- oder 3-Stellung an das 1,2,4-Triazin-5-on gebunden.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die heterocyclisch substituierten 4-Amino-1,2,4-triazin-5-one der Formel (I) und deren Salze erhält, wenn man Diazabutadiene der Formel II



20

in welcher

R und X die oben angegebene Bedeutung haben und

25 R³ für Alkyl steht,

mit Hydrazin-Derivaten der Formel III



30

in welcher

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, und
35 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebinders, umgesetzt, und gegebenenfalls erhaltene Verbindungen der Formel I in deren Salze überführt.

In manchen Fällen erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Verbindungen, in denen
40 R¹ und R² für Wasserstoff stehen, auf anderen allgemein üblichen Wegen herzustellen, indem man z.B.

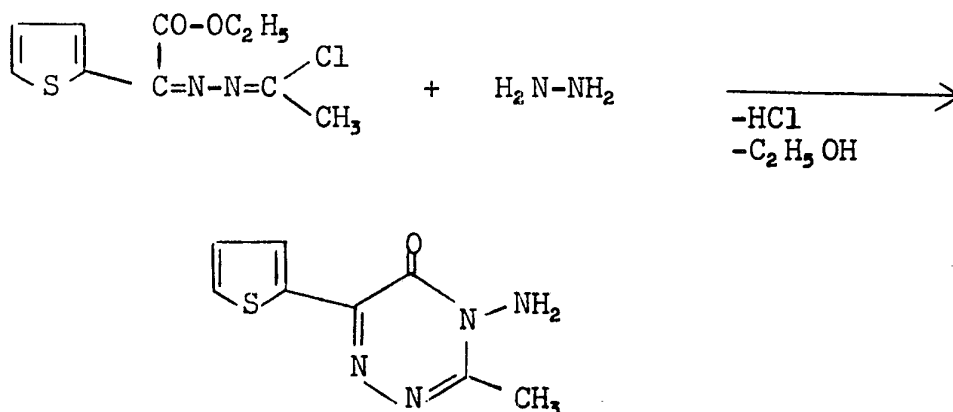
a) die entsprechenden Glyoxylsäurealkylester-2-acylhydrazone mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von polaren organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 0

45 und 50°C umsetzt und die hierbei gebildeten Glyoxylsäurehydrazid-2-acylhydrazone isoliert und anschliessend in Gegenwart eines polaren organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls eines wasserbindenden Mittels auf Temperaturen zwischen 60 und 150°C erhitzt (vgl. Deutsche Offenlegungsschrift 2 364 474) oder

b) die entsprechenden Glyoxylsäurealkylester mit entsprechenden Hydrazidinen (vgl. Liebigs Ann. Chem. 1975, 1120-1123) gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 40 und 120°C

55 umsetzt.
Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäss herstellbaren neuen heterocyclisch substituierten 4-Amino-1,2,4-triazin-5-one der Formel (I) beispielsweise eine bessere herbizide Wirkung als der aus dem Stand der Technik bekannte
60 Wirkstoff 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-on, was sich vor allem in der Wirkung gegen Echinochloa crus galli zeigt. Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe stellen im allgemeinen somit eine Bereicherung der Technik dar.

65 Verwendet man 1-Äthoxycarbonyl-4-chlor-4-methyl-1-thien-2-yl-2,3-diazabutadien und Hydrazin als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



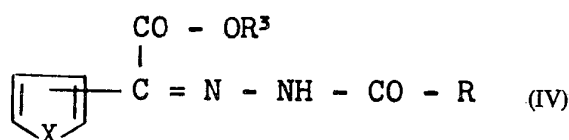
Die als Ausgangsstoffe verwendeten Diazabutadiene sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel steht R vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; ausserdem vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen sowie vorzugsweise für gegebenenfalls im Phenylteil substituiertes Phenyl und Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise in Frage kommen: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom; Hydroxy; Alkyl u. Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit 2 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor, und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Trifluormethyl. R³ steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. X hat die in der Erfindungsdefinition angegebene Bedeutung.

Als Beispiele für die erfindungsgemäss als Ausgangsstoffe zu verwendenden Diazabutadiene der Formel (II) seien im einzelnen genannt:

1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-methyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-3-yl-4-chlor-4-methyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-methyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-3-yl-4-chlor-4-methyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-pyrrol-2-yl-4-chlor-4-methyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-pyrrol-3-yl-4-chlor-4-methyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-äthyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-n-propyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-iso-propyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-n-butyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-tert.-butyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-cyclopropyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-cyclopentyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-cyclohexyl-2,3-diazabutadien

1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-phenyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-benzyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-thien-2-yl-4-chlor-4-allyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-äthyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-n-propyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-iso-propyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-n-butyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-tert.-butyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-cyclopropyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-cyclopentyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-cyclohexyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-phenyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-benzyl-2,3-diazabutadien
 1-Äthoxycarbonyl-1-fur-2-yl-4-chlor-4-allyl-2,3-diazabutadien.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Diazabutadiene der Formel (III) sind in der Regel noch nicht bekannt. Man erhält sie jedoch normalerweise auf allgemein bekannte Weise (vgl. Deutsche Offenlegungsschrift 2 138 031), indem man Glyoxylsäureester-2-acylhydrazone der Formel IV

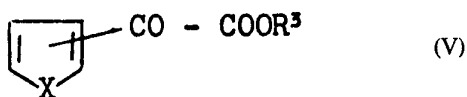


in welcher

R, R³ und X die oben angegebene Bedeutung haben mit Chlorierungsmitteln, wie Phosphorpentachlorid oder -bromid, Thionylchlorid und Phosgen, bei Temperaturen zwischen -10 und 100°C gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, beispielsweise Methylchlorid oder Chloroform, umgesetzt (vgl. Herstellungsbeispiele).

Glyoxylsäureester-2-acylhydrazone der Formel (IV) sind gewöhnlich bislang noch nicht bekannt. Sie können jedoch

auf bekannte Weise hergestellt werden (vgl. Deutsche Offenlegungsschriften 2 107 757 und 2 364 474), indem man bekannte Glyoxylsäureester der Formel V



in welcher

R^3 und X die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Acylhydrazin der Formel VI



in welcher

R die oben angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, beispielsweise eines Alkohols, wie Methanol oder Äthanol, und gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Katalysators bei Temperaturen zwischen 50 und 130°C umgesetzt (vgl. Herstellungsbeispiele).

Die ferner als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydrazin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R^1 und R^2 vorzugsweise für Wasserstoff und geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. R^2 steht ausserdem vorzugsweise für Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff- und 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei als Halogene vorzugsweise Fluor und Chlor in Frage kommen, beispielsweise sei Trifluormethyl genannt; ferner vorzugsweise für gegebenenfalls im Phenylteil substituiertes Phenyl und Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise genannt sind: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Alkyl, Alkoxy und Alkylthio mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydrazin-Derivate der Formel (III) sind normalerweise allgemein bekannte Verbindungen.

Als Salze der erfindungsgemäss herstellbaren neuen Verbindungen der Formel (I) kommen vorzugsweise Salze mit physiologisch verträglichen Säuren in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise die Halogenwasserstoffsäuren, wie z.B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Salizylsäure, Sorbinsäure, Weinsäure, Milchsäure, 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Die Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z.B. durch Lösen der Base in Äther, z.B. Diäthyläther, und Hinzufügen der Säure, z.B. Salpetersäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z.B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden.

Als Verdünnungsmittel kommen bei der erfindungsgemässen Umsetzung alle polaren organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole wie Methanol, Äthanol, Isopropanol; Äther wie Tetrahydrofuran oder Dioxan; Nitrile wie Tolunitril oder Acetonitril; Säureamide wie Dimethylformamid und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid.

Die erfindungsgemässe Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart von Säurebindern vorgenommen. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalicarbonat, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat; Erdalkalicarbonat, wie beispielsweise Bariumcarbonat; niedere tertiäre Alkylamine, wie beispielsweise Triäthylamin; sowie weiterhin Pyridin. Vorzugsweise verwendet man einen Überschuss an Hydrazin-Derivat der Formel (III).

Die Reaktionstemperaturen können in einem grösseren

Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens setzt man auf 1 Mol Diazabutadien der Formel (II) im allgemeinen 1 Mol Hydrazin der Formel (III) und 1 Mol Säurebinder ein. Vorzugsweise verwendet man als Säurebinder einen Überschuss, im allgemeinen 2 bis 5 Mol, Hydrazin. Über- oder Unterschreitungen dieser Mengen bringen jedoch keine wesentliche Ausbeuteverbesserung.

Die Isolierung der Verbindungen der Formel (I) erfolgt normalerweise in allgemein üblicher Weise.

Als besonders wirksame Verbindungen seien neben den Herstellungsbeispielen und den Beispielen der Tabelle 1 beispielsweise folgende genannt:

- 15 3-Cyclopropyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-n-Butyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-sek.-Butyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-tert.-Butyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-n-Propyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 20 3-Cyclopentyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclohexyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Phenyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Benzyl-4-amino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclopropyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 25 3-n-Butyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-sek.-Butyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-tert.-Butyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-n-Propyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclopentyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 30 3-Cyclohexyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Phenyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Benzyl-4-methylamino-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Äthyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-iso-Propyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 35 3-Cyclopropyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-tert.-Butyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-n-Propyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclopentyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclohexyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 40 3-Phenyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Benzyl-4-amino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Äthyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-iso-Propyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclopropyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 45 3-tert.-Butyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-n-Propyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclopentyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Cyclohexyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Phenyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 50 3-Benzyl-4-methylamino-6-fur-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Methyl-4-amino-6-pyrrol-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Äthyl-4-amino-6-pyrrol-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Methyl-4-methylamino-6-pyrrol-2-yl-1,2,4-triazin-5-on
- 3-Äthyl-4-methylamino-6-pyrrol-2-yl-1,2,4-triazin-5-on.

55 Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind 60 im allgemeinen alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

65 Die erfindungsgemässen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Senf (*Sinapis*), Kresse (*Lepidium*), Labkraut (*Galium*), Sternmiere (*Stellaria*), Ka-

mille (*Matricaria*), Hundskamille (*Anthemis*), Knopfkraut (*Galinsoga*), Gänsefuss (*Chenopodium*), Brennessel (*Urtica*), Kreuzkraut (*Senecio*), Fuchsschwanz (*Amaranthus*), Portulak (*Portulaca*), Spitzklette (*Xanthium*), Winde (*Convolvulus*), Prunkwinde (*Ipomoea*), Knöterich (*Polygonum*), Sesbanie (*Sesbania*), Ambrosie (*Ambrosia*), Kratzdistel (*Cirsium*), Distel (*Carduus*), Gänsedistel (*Sonchus*), Nachtschatten (*Solanum*), Sumpfkresse (*Rorippa*), Rotala, Büchsenkraut (*Lindernia*), Taubnessel (*Lamium*), Ehrenpreis (*Veronica*), Schönmalve (*Abutilon*), Emex, Stechapfel (*Datura*), Veilchen (*Viola*), Hanfnessel, Hohlzahn (*Galeopsis*), Mohn (*Papaver*), Flockenblume (*Centaurea*).

Dicotyle Kulturen der Gattungen: Baumwolle (*Gossypium*), Sojabohne (*Glycine*), Rübe (*Beta*), Möhre (*Daucus*), Gartenbohne (*Phaseolus*), Erbse (*Pisum*), Kartoffel (*Solanum*), Lein (*Linum*), Prunkwinde (*Ipomoea*), Bohne (*Vicia*), Tabak (*Nicotiana*), Tomate (*Lycopersicon*), Erdnuss (*Arachis*), Kohl (*Brassica*), Lattich (*Lactuca*), Gurke (*Cucumis*), Kürbis (*Cucurbita*).

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Hühnerhirse (*Echinochloa*), Borstenhirse (*Setaria*), Hirse (*Panicum*), Fingerhirse (*Digitaria*), Lieschgras (*Phleum*), Rispengras (*Poa*), Schwingel (*Festuca*), Eleusine, Brachiaria, Lolch (*Lolium*), Trespe (*Bromus*), Hafer (*Avena*), Zypergras (*Cyperus*), Mohrenhirse (*Sorghum*), Quecke (*Agropyron*), Hundszahngas (*Cynodon*), Monocharia, Fimbristylis, Pfeilkraut (*Sagittaria*), Sumpfried (*Eleocharis*), Simse (*Scirpus*), Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Straussgras (*Agrostis*), Fuchsschwanzgras (*Alopecurus*), Windhalm (*Apera*).

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Reis (*Oryza*), Mais (*Zea*), Weizen (*Triticum*), Gerste (*Hordeum*), Hafer (*Avena*), Roggen (*Secale*), Mohrenhirse (*Sorghum*), Hirse (*Panicum*), Zuckerrohr (*Saccharum*), Ananas (*Ananas*), Spargel (*Asparagus*), Lauch (*Allium*).

Die Verwendung der erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe ist im allgemeinen jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration vorzugsweise zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreide und Baumwolle.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol

sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-äthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde, und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglycol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweisshydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen zur Verstärkung und Ergänzung ihres Wirkungsspektrums je nach beabsichtigter Verwendung mit anderen herbiziden Wirkstoffen kombiniert werden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischungen mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden und Akariziden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen und Giessen.

Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in grösseren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effekts ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,1 und 20 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 0,2 und 15 kg/ha.

Die Anwendung ist im allgemeinen sowohl nach dem post-emergence-Verfahren wie auch nach dem pre-emergence-Verfahren möglich.

Die gute herbizide Wirkung und die selektive Einsatzmöglichkeit der erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe geht beispielsweise aus dem nachfolgenden Beispiel hervor.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe besitzen darüberhinaus zum Teil beispielsweise auch bakterizide Wirkung und fungizide Wirksamkeit, zum Beispiel gegen Getreidekrankheiten.

Beispiel A

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylaryl-polyglycoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5-15 cm haben so, dass die in der Tabelle angegebenen Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit aus-

gebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, dass in 2000 l Wasser/ha die in der Tabelle angegebenen Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in

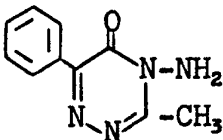
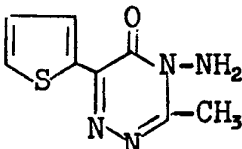
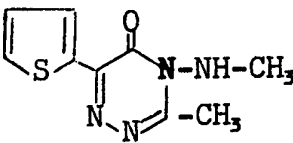
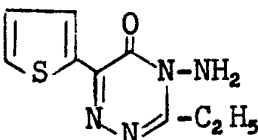
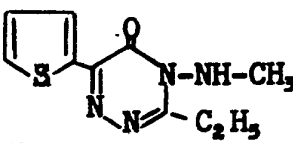
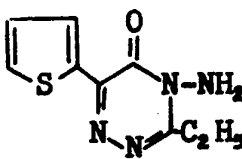
% Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

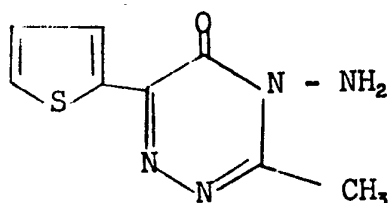
5 Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

TABELLE A

Wirkstoff	Wirkstoff- aufwandmenge kg/ha	Echino- chloa	Sinapis	Post-emergence-Test				Baum- wolle	Weizen
				Galin- soga	Stella- ria	Urtica	Daucus		
 (bekannt)	1	40	80	100	100	100	100	0	40
 (1)	1	90	100	100	100	100	80	0	0
 (2)	1	100	100	100	100	100	100	60	0
 (3)	1	100	100	100	100	100	100	40	60
 (4)	1	100	100	100	100	100	100	80	50
 (5) x HCl	1	80	100	100	100	100	100	0	60

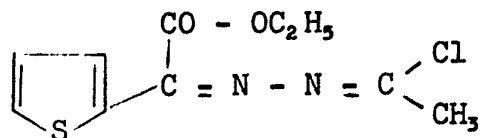
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



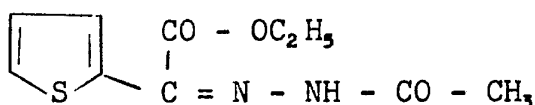
234 g (0,92 Mol) rohes 1-Äthoxycarbonyl-4-chlor-4-methyl-1-thien-2-yl-2,3-diazabutadien werden in 600 ml Isopropanol gelöst und unter Rühren bei 60°C mit 125 g (2,5 Mol) Hydrazinhydrat versetzt. Man lässt 8 Stunden bei 60°C nachrühren. Die Reaktionslösung wird bis auf ein Drittel eingengt und mit Wasser versetzt. Danach wird der ausgefallene Feststoff abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man erhält 125 g (65,3% der Theorie) 4-Amino-3-methyl-6-thien-2-yl-1,2,4-triazin-5-on vom Schmelzpunkt 210°C.

Herstellung des Ausgangsproduktes (1-a)



240 g (1 Mol) Thien-2-yl-glykolsäureäthylester-2-acetylhydrazon werden in 1000 ml Methylenchlorid gelöst und bei -10 bis 0°C mit 208 g (1 Mol) Phosphorpentachlorid versetzt. Man lässt eine halbe Stunde nachrühren, versetzt die Reaktionsmischung mit Eiswasser und neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren des Lösungsmittels eingengt. Man erhält 234 g (0,92 Mol) rohes 1-Äthoxycarbonyl-4-chlor-4-methyl-1-thien-2-yl-2,3-diazabutadien als Öl, das direkt weiter umgesetzt werden kann.

Herstellung des Ausgangsproduktes (1-b)



184 g (1 Mol) Thien-2-yl-glyoxyssäureäthylester (vgl. Beilsteins Handbuch der Organ. Chemie Bd. 18, S. 407 u. E II, S. 326) werden in 500 ml Äthanol gelöst und mit 74 g (1 Mol) Acetylhydrazin versetzt. Man erhitzt 8 Stunden unter Rückfluss. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 200 g (83,3% der Theorie) Thien-2-yl-glyoxyssäureester-2-acetylhydrazon vom Schmelzpunkt 76°C.

(1) Entsprechend Beispiel 1 werden die Verbindungen der folgenden Tabelle 1 erhalten.

TABELLE 1

Bsp. Nr.	R	R ¹	R ²	X	Angaben, ob der heterocycl. Ring in 2- oder 3-Stellung verknüpft ist	Schmelzpunkt (°C)
2	CH ₃	H	CH ₃	S	2	154
3	C ₂ H ₅	H	H	S	2	208
4	C ₂ H ₅	H	CH ₃	S	2	111
5	C ₂ H ₅	H	H	S	2	235 (Zers.) (xHCl)
6	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	S	2	210 (Zers.) (xHCl)
7	i-C ₃ H ₇	H	H	S	2	177
8	CH ₃	H	H	O	2	247
9	CH ₃	H	H	O	3	180
10	t-C ₄ H ₉	H	H	S	2	189