



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-5461

(11)

202 976

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/40

A 01 N 37/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 2318 063
(31) 80-15993

(22) 15.07.81
(32) 16.07.80

(44) 12.10.83
(33) FR

(71) siehe (73).
(72) DE REINACH HIRTBACH, FRANCOIS;AMBROSI, DOMINIQUE;FR;
(73) RHONE-POULENC AGROCHIMIE, LYON, FR
(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN 1462655 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) HERBIZIDES MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel, die als Wirkstoff bestimmte neue 1,4-Dihydropyridin-Verbindungen enthalten. Diese Mittel sind besonders geeignet zur Bekämpfung von Unkräutern in Baumwoll- und Sonnenblumenkulturen. Erfindungsgemäß wird beispielsweise eine herbizid wirksame Verbindung hergestellt, indem man ein Anilid, Formaldehyd und eine Aminoäthylenverbindung miteinander umsetzt. Die Umsetzung wird günstigerweise in einem organischen Lösungsmittel und bei einer Temperatur zwischen 15 und 100°C durchgeführt.

Titel der Erfindung:

Herbizides Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein neues herbizides Mittel, das als Wirkstoff bestimmte 1,4-Dihydropyridin-Verbindungen enthält.

Charakteristik der bekannten Lösungen:

Derivate von 1,4-Dihydro-3-N-phenylcarbamoyl-pyridin wurden bereits in der Literatur beschrieben. So wird in der FR-PS 2 248 028 die Verbindung der Formel II als Medikament beschrieben.

Diese Verbindung ist jedoch nicht wirksam, um als Herbizid in der Landwirtschaft verwendet werden zu können.

Ziel der Erfindung:

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein neues herbizides Mittel bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein herbizides Mittel, das als Wirkstoff mindestens eine 1,4-Dihydropyridin-Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, in der die Substituenten die nachfolgend angegebenen Bedeutungen haben, wobei im folgenden Text, wenn nicht anders angegeben, die Eigenschaft "niedere" im Zusammenhang mit organischer Gruppe bedeutet, daß diese Gruppe höchstens 6 Kohlenstoffatome enthält.

In der allgemeinen Formel I sind R^2 und R^3 gleich oder verschieden und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe,

R^4 bedeutet entweder den Rest $-COOH$ oder ein landwirtschaftlich verträgliches Salz, das dieser Rest mit einer anorganischen Base wie Natronlauge oder Kalilauge oder mit einer organischen Base, beispielsweise einem primären, sekundären oder tertiären Amin, wie einem Mono-, Di- oder Trialkanolamin bilden kann, den Rest $-COOR^5$, in welchem R^5 eine niedere Alkylgruppe bedeutet, oder den Cyanrest;

X steht für ein Atom oder eine Gruppe ausgewählt unter: Halogenatomen, niederen Alkylgruppen, niederen Alkoxygruppen, niederen Alkenylgruppen, niederen Alkenyloxygruppen, niederen Halogenalkylgruppen, Aminogruppe, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren niederen Alkylgruppen, die gleich oder verschieden sein können, oder durch den Rest $-CO-R^1$,

in welchem R¹ eine niedere Alkylgruppe, niedere Alkoxygruppe, niedere Alkylaminogruppe oder Dialkylaminogruppe ist, in welcher jede der Alkylgruppen gleich oder verschieden sein kann und 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält,

Nitrogruppe und Cyanogruppe;

n ist eine ganze Zahl von 0 bis 5, wobei, wenn n > 1 ist, die Substituenten X gleich oder verschieden sein können.

Die Erfindung betrifft ebenfalls Mittel, die die tautomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Verbindungen unterscheiden sich von denen der oben genannten FR-PS 2 248 028. Sie weisen allgemein eine ausgezeichnete herbizide Aktivität auf.

Unter den Verbindungen, welche der allgemeinen Formel I entsprechen, eignen sich besonders diejenigen, bei denen:

R² und R³ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R⁴ für eine Alkoxy carbonylgruppe steht, welche 2 bis 6 Kohlenstoffatome enthält oder für die Cyanogruppe, X ein Atom oder ein Rest ist ausgewählt unter den Halogenatomen, den Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

den Halogenalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und der Cyanogruppe, n eine ganze Zahl ist und 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten kann, wobei selbstverständlich, wenn $n > 1$ ist, die Substituenten X gleich oder verschieden sein können.

Unter diesen Verbindungen besteht eine aufgrund ihrer ausgezeichneten herbiziden Aktivität bevorzugte Untergruppe aus Verbindungen der allgemeinen Formel III in der

X^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise die Methyl- oder Äthylgruppe ist,

X^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise die Methyl- oder Äthylgruppe steht,

X^3 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und

Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Unter diesen bevorzugten Verbindungen seien insbesondere folgende Verbindungen hervorgehoben:

1,4-Dihydro-3-N(2,6-diäthylphenyl)carbamoyl-5-äthoxycarbonyl-2,6-lutidin,

1,4-Dihydro-3-N(2,6-dimethylphenyl)carbamoyl-5-äthoxycarbonyl-2,6-lutidin,

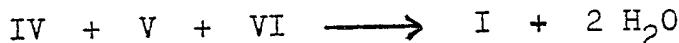
1,4-Dihydro-3-N(2,6-diäthylphenyl)carbamoyl-5-methoxycarbonyl-2,6-lutidin,

1,4-Dihydro-3-N(2,6-äthyl-6-methylphenyl)carbamoyl-5-äthoxycarbonyl-2,6-lutidin,

1,4-Dihydro-3-N(3-chlor-2,6-dimethylphenyl)-carbamoyl-5-methoxycarbonyl-2,6-lutidin.

Diese Verbindungen werden als Verbindungen Nr. 1, 3, 4, 14 und 20 in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I werden dadurch hergestellt, daß man das Anilid der allgemeinen Formel IV, den Formaldehyd der allgemeinen Formel V und die Aminoäthylenverbindung der allgemeinen Formel VI miteinander umsetzt, wobei X, n, R², R³ und R⁴ die gleiche Bedeutung haben wie in der allgemeinen Formel I. Die Umsetzung erfolgt gemäß dem folgenden Reaktionsschema:



Die Reaktion ist exotherm. Sie erfolgt in organischem Lösungsmittel bereits ab Raumtemperatur. Sie kann auch bei erhöhter Temperatur ausgeführt werden – selbstverständlich muß diese Temperatur niedriger sein als die Temperatur, bei welcher die thermische Zersetzung der Ausgangsverbindungen und der entstandenen Produkte stattfindet. Temperaturen zwischen 15 und 100 °C führen allgemein zu guten Ergebnissen.

Geeignete Lösungsmittel sind die üblichen, protischen oder aprotischen, organischen Lösungsmittel, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, niedere Alkanole, wie Methanol, Äthanol, Isopropanol, tert.-Butylalkohol, Äther, wie Diäthyläther, Nitrile, wie Acetonitril, Amide, wie Dimethylformamid. Vorteilhafterweise wird die Reaktion bei der Rückflußtemperatur des verwendeten Lösungsmittels ausgeführt. Wenn erforderlich, kann die Reaktion im geschlossenen Behälter oder unter inertem Gas, beispielsweise Stickstoff ausgeführt werden.

Die Umsetzung erfolgt sobald die drei Reaktionspartner der allgemeinen Formeln IV, V und VI zusammengegeben worden sind. Hierzu ist es vorteilhaft, das Anilid IV und die aminoäthylenische Verbindung VI in einem geeigneten Lösungsmittel zu lösen und dann den Aldehyd V auf die erhaltene Lösung einwirken zu lassen.

Das Reaktionsprodukt I wird auf übliche Weise aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt; allgemein kristallisiert es aus diesem Gemisch durch einfaches Abkühlen. Es kann dann durch Umkristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel, Flüssigphasenchromatographie usw. gereinigt werden.

Die Ausgangsverbindungen entsprechend den allgemeinen Formeln V und VI sind im Handel erhältlich. Das Anilid der allgemeinen Formel IV kann entsprechend der in "Organic Syntheses", Bd. 3, Seite 10 beschriebenen Methode, ausgehend von entsprechend geeigneten Ausgangsverbindungen, hergestellt werden.

Ausführungsbeispiele:

Die nachfolgenden nicht einschränkenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sowie ihre herbiziden Eigenschaften. Die Struktur der Verbindungen wurde durch IR-Spektrum oder durch ihr KMR-Spektrum bestätigt; die Spektren wurden bei 60 MHz in DMSO (Dimethylsulfoxid) mit Hexamethyldisiloxan als interner Standard aufgenommen.

B e i s p i e l 1

Herstellung von 1,4-Dihydro-3-N(2,6-diäthylphenyl)-carbamoyl-5-äthoxycarbonyl-2,6-lutidin (Verbindung Nr. 1) der Formel

VII

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

- 23,3 g (0,1 Mol) 2,6-Diäthylacetanilid,
- 12,9 g (0,1 Mol) Äthyl- β -aminocrotonat und
- 50 ml Äthanol.

Das Gemisch wurde gerührt und dann von Raumtemperatur auf 35 °C erwärmt, bis sich die Reaktionspartner vollständig gelöst hatten. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurden dem Gemisch im Verlauf einer Minute 10 ml einer wässrigen 30 gew.-%igen Formaldehydlösung (etwa 0,1 Mol) zugegeben. Die Reaktion verlief exotherm und die Temperatur stieg spontan von 20 °C auf etwa 55 °C an. Das Reaktionsgemisch wurde dann 60 Minuten unter Rückfluß erwärmt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, Abfiltrieren und Waschen des Niederschlages mit Wasser erhielt man

14,5 g eines Gemisches aus der angestrebten Verbindung und aus 1,4-Dihydro-3,5-di(äthoxycarbonyl)-2,6-lutidin, das durch Kondensation von 2 Mol Äthyl-β-aminocrotonat mit einem Mol Formaldehyd entstanden war.

Nach Umkristallisation aus 250 ml Äthanol erhielt man 9 g Verbindung Nr. 1. Ausbeute bezogen auf Acetoacetanilid 25 %; Fp 209 °C; Summenformel: $C_{21}H_{28}N_2O_3$.

Das zu Beginn eingesetzte 2,6-Diäthyl-acetoacetanilid war durch Einwirkung von 2,6-Diäthylanilin auf Diketen entsprechend der in "Organic Syntheses", Bd. 3, Seite 10 für Acetoanilid beschriebenen Methode hergestellt worden.

Beispiel 2

Herstellung der Verbindungen Nr. 2 bis . Entsprechend der im vorangehenden Beispiel beschriebenen Verfahrensweise wurden ausgehend von den entsprechenden Ausgangsverbindungen die Verbindungen Nr. 2 bis 23 hergestellt. Die Formeln und physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle A aufgeführt.

Beispiel 3

Herstellung der Verbindung Nr. 24. Gemäß der in Beispiel 1 beschriebenen Methode wurde ausgehend von den entsprechenden Verbindungen 1,4-Dihydro-3-N(2,6-diäthylphenyl)carbamoyl-5-cyano-2,6-lutidin hergestellt. Fp 200 °C; Summenformel $C_{19}H_{23}N_3O$; Ausbeute 84 %.

Beispiel 4

Herbizide Aktivität im Gewächshaus, im Vorauflaufest ermittelt.

In 9 x 9 x 9 cm große Töpfe, gefüllt mit leichter Ackererde wurden Samen ausgesät, deren Anzahl sich nach der in Betracht gezogenen Pflanzenart und der Dicke des Samenkernes richtete. Dann wurden die Samen mit einer etwa 3 mm starken Erdschicht bedeckt.

Nach Befeuchten der Erde wurden die Töpfe mit einer Aufschlämmung besprüht in einer Menge entsprechend einem Volumen von 500 l/ha, die den Wirkstoff in der in Betracht gezogenen Dosis enthielt.

Die Aufschlämmung wurde hergestellt durch Verdünnen eines netzbaren Pulvers der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung mit soviel Wasser, daß man die gewünschte Konzentration erhielt:

- Testsubstanz	20 %
- inerter fester Träger: Kaolinit	69 %
- grenzflächenaktives Mittel - Entflockungsmittel: Calciumlignosulfonat	5 %
- grenzflächenaktives Mittel - Netzmittel: Natrium-isopropynaphthalinsulfonat	1 %
- Kieselsäure als Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung	5 %.

Dieses Pulver war erhalten worden durch Vermischen und sehr feines Vermahlen der Komponenten bis zu einer mittleren Teilchengröße unter 40 μm .

Je nach der Wirkstoffkonzentration in der Aufschlämmung, betrug die Aufwandmenge an Testsubstanz 2 bis 8 kg/ha.

Die behandelten Töpfe wurden dann in Wannen gestellt, in denen sie von unten bewässert wurden und wurden 35 Tage bei Raumtemperatur unter 70 % relativer Feuchtigkeit gehalten.

Nach 35 Tagen wurden die lebenden Pflanzen ausgezählt, die in den mit Wirkstoff-Aufschlämmung behandelten Töpfen vorhanden waren, sowie die Pflanzen in Kontrolltöpfen, die unter den gleichen Bedingungen, mit einer Aufschlämmung ohne Testsubstanz behandelt worden waren. Auf diese Weise wurde der Prozentsatz an vertilgten Pflanzen, bezogen auf den Kontrollversuch ermittelt. Eine Vertilgung von 100 % bedeutet, daß die in Betracht gezogene Pflanzenart vollständig vertilgt worden ist; eine Vertilgung von 0 % bedeutet, daß die Anzahl lebender Pflanzen im behandelten Topf identisch ist mit der Anzahl Pflanzen im nicht-behandelten Kontrolltopf.

Die Versuche wurden mit folgenden Pflanzen durchgeführt:

Unkräuter

Flughafer (<i>Avena fatua</i>)	Af
Fingergras (<i>Digitaria sanguinalis</i>)	Ds
Hühnerhirse (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	Ec
Raygras (<i>Lolium multiflorum</i>)	Lm
Riesenfuchsschwanz (<i>Setaria faberii</i>)	Sf
Fuchsschwanzgras (<i>Alopecurus myosuroides</i>)	Am
Gänsefuß (<i>Chenopodium sp</i>)	Ch
schwarzer Nachtschatten (<i>Solanum nigrum</i>)	Sn
Ackersenf (<i>Sinapis arvensis</i>)	Sa
Vogelmiere (<i>Stellaria media</i>)	St

Kulturpflanzen

Baumwolle (<i>Gossypium barbadense</i>)	Gb
Sonnenblume (<i>Helianthus annuus</i>)	Ha

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Diese Ergebnisse zeigen die ausgezeichnete herbizide Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber der Mehrzahl der behandelten Unkräuter, sowohl Ungräser wie auch dicotyle Unkräuter und die Selektivität gegenüber den in Betracht gezogenen Kulturpflanzen.

Für die Anwendung in der Praxis werden die erfindungsgemäßen Verbindungen selten alleine verwendet, meistens in Form von Mitteln, die Teil der Erfindung sind und die allgemein zusätzlich zu dem erfindungsgemäßen Wirkstoff ein oder mehrere für landwirtschaftliche Zwecke geeignete flüssige oder feste Träger enthalten und/oder ein oder mehrere grenzflächenaktive Mittel.

Als Träger wird im vorliegenden Falle eine organische oder anorganische Substanz natürlicher oder synthetischer Herkunft bezeichnet, mit der der Wirkstoff kombiniert wird, um das Aufbringen auf die Pflanzen oder auf den Boden zu erleichtern. Der Träger kann fest sein - Tone, natürliche oder synthetische Silicate, Kieselsäure, Harze, Wachse, Düngemittel, Feststoffe u. a. m., oder flüssig - Wasser, Alkohole, Erdölfaktionen, aromatische oder paraffinische Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe, verflüssigte Gase u. a. m.

Das grenzflächenaktive Mittel kann ein Emulgiermittel, ein Dispergiermittel, ein Entflockungsmittel oder ein Netzmittel sowie ionisch oder nichtionisch sein.

Beispiele hierfür sind Salze von Polyacrylsäuren, Salze von Lignosulfonsäuren, Salze von Phenolsulfosäuren oder Naphthalinsulfosäuren, Polykondensationsprodukte aus Äthylenoxid und Fettalkoholen oder Fettsäuren oder Fettaminen, substituierte Phenole, insbesondere Alkylphenole oder Arylphenole, Salze von Sulfobernsteinsäureestern, Taurin-Derivate, insbesondere Alkyltaurate, Phosphorsäureester von Alkoholen oder polyoxyäthylierten Phenolen.

Allgemein enthalten die erfindungsgemäßen Mittel üblicherweise 0,001 bis etwa 95 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen nach der Erfindung. Ihr Gehalt an grenzflächenaktivem Mittel liegt allgemein bei 0 bis 20 Gew.-%.

Die Mittel können darüberhinaus verschiedene andere Bestandteile enthalten wie beispielsweise Dickungsmittel, thixotrope Mittel, Schutzkolloide, Haftmittel, Penetrationsmittel, Stabilisatoren usw. sowie weitere bekannte Wirkstoffe mit pestiziden Eigenschaften, insbesondere Herbizide, Fungizide und Insektizide oder mit Eigenschaften, welche das Pflanzenwachstum begünstigen, vor allem Düngemittel, oder mit Eigenschaften, welche das Pflanzenwachstum steuern. Ganz allgemein können die erfindungsgemäßen Verbindungen mit allen festen oder flüssigen Zusätzen kombiniert werden, die bei der Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln gebräuchlich sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in Form von netzbaren Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten, Lösungen,

emulgierbaren Konzentraten, Emulsionen, Suspensionskonzentraten und Aerosolen hergestellt werden.

Die netzbaren Pulver oder Pulver zum Zerstäuben enthalten üblicherweise 20 bis 95 Gew.-% Wirkstoff und enthalten allgemein zusätzlich zum festen Träger 0 bis 5 Gew.-% Netzmittel, 3 bis 10 Gew.-% Stabilisator(en) und/oder andere Zusätze wie Penetrationsmittel, Haftmittel oder Mittel zur Verhinderung der Klumpenbildung, Farbstoffe usw.

Sie werden hergestellt durch Vermischen der Komponenten in Mischern und durch Vermahlen in Mühlen oder anderen geeigneten Zerkleinerungsgeräten, beispielsweise Luftpühlen, um die gewünschte Korngröße zu erhalten.

Als Beispiel sei folgende Zusammensetzung eines netzbaren Pulvers mit 80 Gew.-% Wirkstoff angegeben:

• Wirkstoff (Verbindung Nr. 1)	80 %
• Natriumalkylnaphthalinsulfonat	2 %
• Natriumlignosulfonat	2 %
• Kieselsäure als Antiklumpenmittel	3 %
• Kaolinit	13 %.

Ein weiteres Beispiel für ein netzbares Pulver lautet:

• Wirkstoff (Verbindung Nr. 3)	50 %
• Natriumalkylnaphthalinsulfonat	2 %
• Methylcellulose geringer Viskosität	2 %
• Diatomeenerde	46 %.

Ein drittes Beispiel für ein netzbares Pulver lautet:

• Wirkstoff (Verbindung Nr. 14)	90 %
• Natriumdioctylsulfosuccinat	0,2 %
• synthetische Kieselsäure	9,8 %

Die Granulate, die dazu bestimmt sind auf den Boden aufgebracht zu werden, werden allgemein so hergestellt, daß sie Abmessungen von 0,1 bis 2 mm aufweisen; sie können mittels Agglomerieren oder Imprägnieren hergestellt werden. Allgemein enthalten die Granulate 0,5 bis 25 Gew.-% Wirkstoff sowie 0 bis 10 Gew.-% Zusätze wie Stabilisatoren, Modifiziermittel für die langsame Wirkstoffabgabe (Abgabeverzögerer), Bindemittel und Lösungsmittel.

Die emulgierbaren Konzentrate, die zum Versprühen geeignet sind, enthalten üblicherweise 10 bis 50 % Gewicht je Volumen an Wirkstoff. Zusätzlich zum Wirkstoff und zum Lösungsmittel können sie weiterhin, wenn notwendig, 2 bis 20 % Gewicht je Volumen Zusätze enthalten wie grenzflächenaktive Mittel, Stabilisatoren, Penetrationsmittel, Rostschutzmittel, Farbstoffe und Haftmittel.

Die Suspensions-Konzentrate, die ebenfalls durch Zerstäuben aufgebracht werden*, werden so hergestellt, daß man ein beständiges fließfähiges Produkt erhält, das sich nicht absetzt; sie enthalten üblicherweise 10 bis 75 Gew.-% Wirkstoff, 0,5 bis 15 Gew.-% grenzflächenaktive Mittel, 0,1 bis 10 Gew.-% fiktotrope Mittel, 0 bis 10 % geeignete Zusätze wie Schaumverhütungsmittel, Korrosionsschutzmittel, Stabilisatoren,

Penetrationsmittel und Haftmittel und als Träger Wasser oder eine organische Flüssigkeit in der der Wirkstoff im wesentlichen unlöslich ist. Bestimmte feste organische Stoffe oder Mineralsalze können im Träger gelöst sein um dazu beizutragen, daß die Sedimentation verhindert wird, oder als Frostschutzmittel für das Wasser.

Die wässrigen Dispersionen und Emulsionen, die durch Verdünnen der oben genannten Mittel, insbesondere der netzbaren Pulver und emulgierbaren Konzentrate mit Wasser erhalten werden, fallen ebenfalls in den Rahmen der Erfindung. Die auf diese Weise erhaltenen Emulsionen können Wasser-in-Öl-Emulsionen oder Öl-in-Wasser-Emulsionen sein und eine dicke Konsistenz wie Mayonnaise aufweisen.

Alle diese wässrigen Dispersionen und Emulsionen oder Aufschlämmungen lassen sich auf die zu behandelnden Kulturpfläzen mit Hilfe beliebig gebräuchlicher Mittel aufbringen, hauptsächlich durch Zerstäuben in Dosierungen, die allgemein 500 bis 1 000 l Aufschüttung je ha betragen.

Wie weiter oben angegeben, betrifft die Erfindung ebenfalls ein Verfahren zur Unkrautvertilgung in Kulturpflanzen wie Baumwolle und Sonnenblumen, bei dem auf die Pflanzen und/oder auf den Boden des Bereiches, in welchem Unkraut beseitigt werden soll, eine wirksame Menge mindestens einer der erfindungsgemäßen Verbindungen aufgebracht wird. Allgemein führen Wirkstoffmengen von 0,5 bis 10 kg/ha zu guten Ergebnissen, wobei selbstverständlich die Auswahl der einzusetzenden Mengen an Wirkstoff von der Inten-

sität des Problems, welches gelöst werden soll, von den klimatischen Bedingungen und den in Betracht gezogenen Kulturpflanzen abhängt. Die Behandlung wird allgemein vor dem Auflaufen der Kulturpflanzen und Unkräuter oder vor der Aussaat der Kulturpflanzen durch Bodenbehandlung ausgeführt, wobei in einigen Fällen je nach verwendeter Verbindung gute Ergebnisse auch bei Nachauflauf-Behandlung erzielt werden.

Tabelle A

Tabelle A

Verbindungen der Formel VIII.

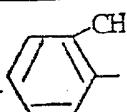
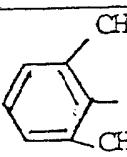
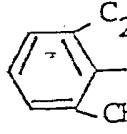
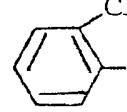
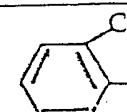
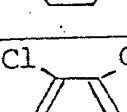
Verbin- dung Nr.		R ⁵	Summen- formel	Fp (°C)	Aus- beute
2		C ₂ H ₅	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₃	164	29
3		C ₂ H ₅	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃	159	20
4		C ₂ H ₅	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	163	32
5		C ₂ H ₅	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	100	30
6		CH ₃	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₂ O ₃	125	67
7		C ₂ H ₅	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₃	190	26
8		C ₂ H ₅	C ₁₇ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃	136	30

Tabelle A (Forts.)

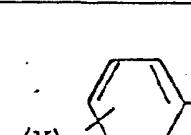
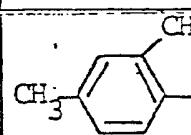
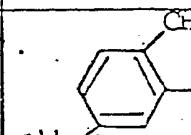
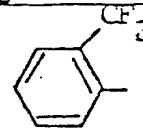
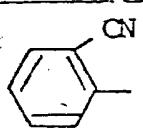
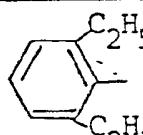
Verbin- dung Nr.		R ⁵	Summen- formel	Fp (°C)	Aus- beute
9		-C ₂ H ₅	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃	142	19
10		-C ₂ H ₅	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃	175	21
11		-C ₂ H ₅	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃	165	17
12		-C ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₃	145	25
13		-C ₂ H ₅	C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃	136	47
14		-CH ₃	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃	211	18

Tabelle A (Forts.)

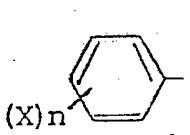
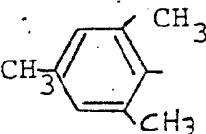
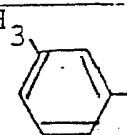
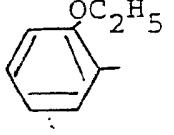
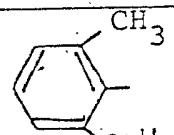
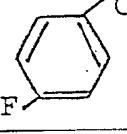
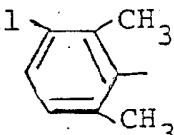
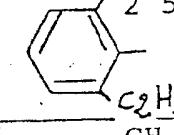
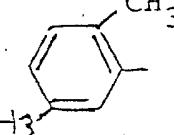
Verbin- dung Nr.		R_5^5	Summen- formel	Fp (°C)	Aus- beute
15		$-C_2H_5$	$C_{20}H_{26}N_2O_3$	165	33
16		$-C_2H_5$	$C_{18}H_{22}N_2O_3$	140	26
17		$-C_2H_5$	$C_{19}H_{24}N_2O_4$	117	31
18		$-CH_3$	$C_{19}H_{24}N_2O_3$	184	38
19		$-C_2H_5$	$C_{18}H_{21}FN_2O_3$	148	27
20		$-CH_3$	$C_{18}H_{21}ClN_2O_3$	175	20
21		$(CH_2)_2C_2H_5$	$C_{22}H_{30}N_2O_3$	180- 185	89
22		$-C_2H_5$	$C_{19}H_{24}N_2O_3$	166	17

Tabelle B
 Herbizide Wirksamkeit im Vorauflauf-Test 100 = vollständige Vertilgung
 0 = keine herbizide Wirkung

Verbindungs-Nr.	Dosis kg/ha	U N K R Ä U T E R								Kulturpflanzen			
		Af	Ds	Ec	Lm	Sf	Am	Ch	Sri	Sa	St	Gb	Ha
1	2	30	100	80	80	100	100	100	100	15	100	0	0
	4	90	100	100	80	100	100	100	100	50	100	0	0
	8	90	100	100	100	100	100	100	100	95	100	-	0
2	4	20	100	80	30	100	100	90	100	50	60	0	15
	3	4	50	100	80	20	100	30	100	100	100	0	0
4	4	60	100	100	100	90	90	100	100	95	100	0	0
	8	50	100	100	100	90	100	100	100	100	100	0	20
5	8	40	-	40	30	-	-	100	-	30	-	-	-
6	8	90	100	0	80	100	100	100	100	30	100	0	0

231806 3

- 21 -

Tabelle B (Forts.)
 Herbizide Wirksamkeit im Voraufflaufetest 100 = vollständige Vertilgung
 0 = keine herbizide Wirkung

Verbin- dung Nr	Dosis kg/ha	U N K R Ä U T E R							Kulturpflanzen				
		Af	Ds	Ec	Lm	Sf	Am	Ch	Sn	Sa	St	Gb	Ha
7	8	70	-	30	10	-	-	100	-	30	-	-	-
8	4	20	90	30	40	100	100	100	20	100	0	0	0
9	8	60	-	30	20	-	-	100	-	30	-	-	-
10	8	10	-	75	0	-	-	80	-	20	-	-	-
11	8	40	-	100	90	-	-	100	-	100	-	-	-
12	8	20	-	30	30	-	-	100	-	50	-	-	-
13	8	10	-	75	20	-	-	90	-	0	-	-	-

Tabelle B (Forts.)

Herbizide Wirksamkeit im Vorauflauf-Test 100 = vollständige Vertilgung
 0 = keine herbizide Wirkung

Verbin- dung Nr.	Dosis kg/ha	U N K R Ä U T E R							Kulturpflanzen				
		Af	Ds	Ec	Im	Sf	Am	Ch	Sn	Sa	St	Gb	
14	2	5	100	80	90	100	100	100	100	100	100	10	0
15	8	80	-	100	90	-	-	100	-	100	-	-	-
16	8	50	-	80	60	-	-	100	-	100	-	-	-
17	8	80	-	95	95	-	-	100	-	20	-	-	-
18	8	100	-	100	100	-	-	100	-	100	-	-	-
19	8	40	-	95	90	-	-	100	-	100	-	-	-
20	8	100	-	100	100	-	-	100	-	100	-	-	-
22	8	30	95	100	90	100	95	100	100	60	100	-	-
23	8	90	-	100	95	-	-	100	-	100	-	-	-

Erfindungsanspruch

1. Herbizides Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß es neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff mindestens eine 1,4-Dihydropyridin-Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, in der

- R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen;
- R^4 eine der folgenden Bedeutungen hat:

die Gruppe $-COOH$ oder ein landwirtschaftlich verträgliches Salz, das diese Gruppe mit einer anorganischen Base oder mit einer organischen Base bilden kann
die Gruppe $-COOR^5$, in der R^5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist, oder

die Cyanogruppe;

- X für ein Atom oder eine Gruppe einer der folgenden Bedeutungen steht:

Halogenatome,
Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
Alkenylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
Alkenyloxygruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
Halogenalkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
Aminorest, gegebenenfalls substituiert mit einer
oder mehreren gleichen oder verschiedenen Alkyl-
gruppen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen
oder mit der Gruppe $-CO-R^1$, in der R^1 eine Alkyl-
gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-
gruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Alkyl-
aminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder
eine Dialkylaminogruppe ist, in der jede der gleichen
oder unterschiedlichen Alkylgruppen 1 bis 6 Kohlen-
stoffatome enthält,
Nitrogruppe,
Cyanogruppe;

- n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist, wobei, wenn
 $n > 1$, die Substituenten X gleich oder verschieden
sein können oder eine tautomere Form dieser Ver-
bindungen.

2. Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet
dadurch, daß der Wirkstoff die allgemeine Formel I
besitzt, in der

- R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils
ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis
3 Kohlenstoffatomen bedeuten,
- R^4 für eine Alkoxy carbonylgruppe, welche 2 bis 6
Kohlenstoffatome enthält oder für die Cyanogruppe
steht,

- X ein Atom oder eine Gruppe ausgewählt unter den Halogenatomen, den Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Halogenalkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und der Cyanogruppe ist,
- n eine ganze Zahl ist und 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten kann, wobei, wenn n > 1 ist, die Substituenten X gleich oder verschieden sein können.

3. Mittel nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Wirkstoff die allgemeine Formel III besitzt, in der:

- x^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist,
- x^2 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,
- x^3 ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und
- Y eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Mittel nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Wirkstoff ausgewählt ist unter folgenden Verbindungen:

- 1,4-Dihydro-3-N(2,6-diäthylphenyl)carbamoyl-5-äthoxycarbonyl-2,6-lutidin,
- 1,4-Dihydro-3-N(2,6-dimethylphenyl)carbamoyl-5-äthoxycarbonyl-2,6-lutidin,
- 1,4-Dihydro-3-N(2,6-diäthylphenyl)carbamoyl-5-methoxycarbonyl-2,6-lutidin,
- 1,4-Dihydro-3-N(2,6-äthyl-6-methylphenyl)carbamoyl-5-äthoxycarbonyl-2,6-lutidin,
- 1,4-Dihydro-3-N(3-chlor-2,6-dimethylphenyl)-carbamoyl-5-methoxycarbonyl-2,6-lutidin.

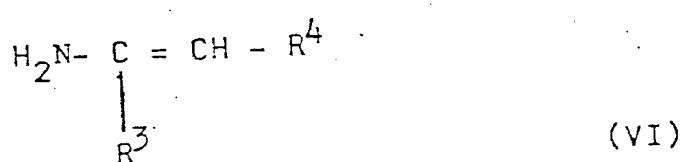
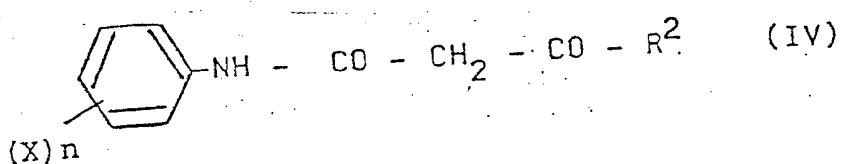
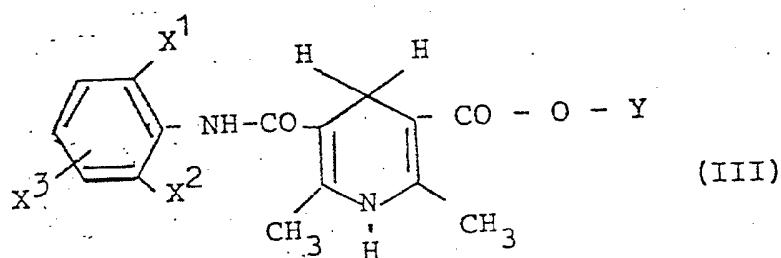
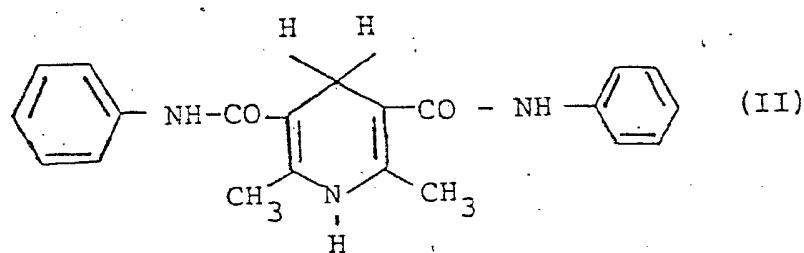
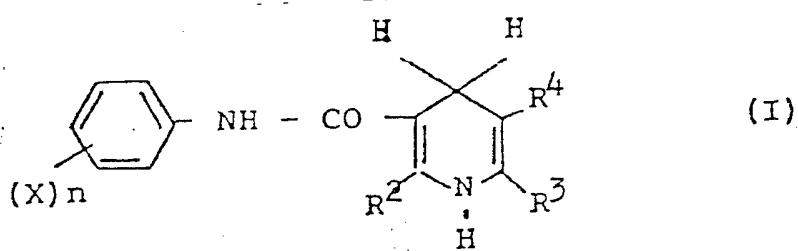
5. Mittel nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß es 0,001 bis 95 Gew.-% Wirkstoff enthält.

Hierzu 2 Bl. Formeln

Hierzu 2 Seiten Formeln

6223

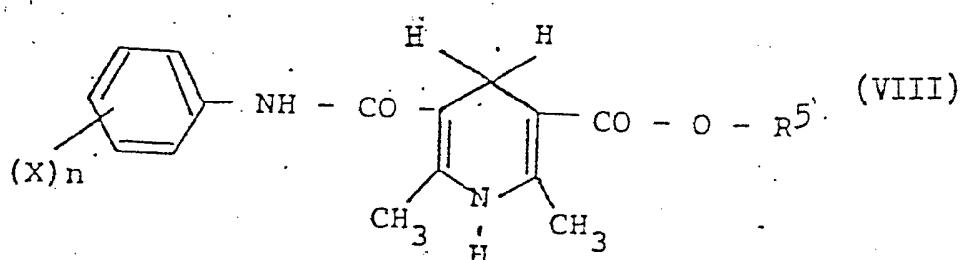
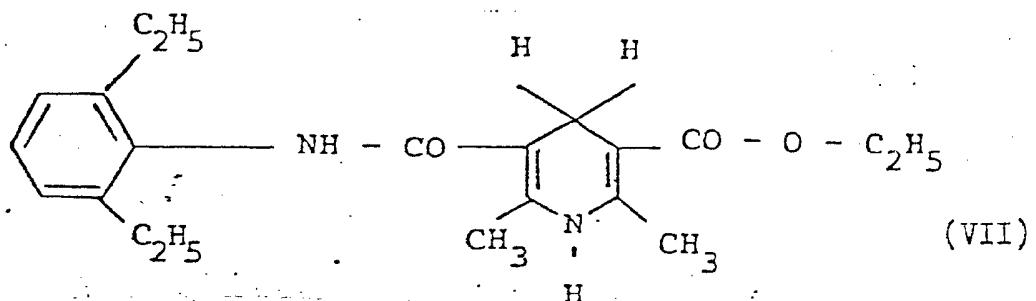
Formelblatt



231806

- 28 -

Formelblatt (Forts.)



6224

2024-04-28