



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **231 720 A1**

4(51) **A 01 N 47/30**
A 01 N 47/42
A 01 N 37/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 266 353 6

(22) 17.08.84

(44) 08.01.86

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

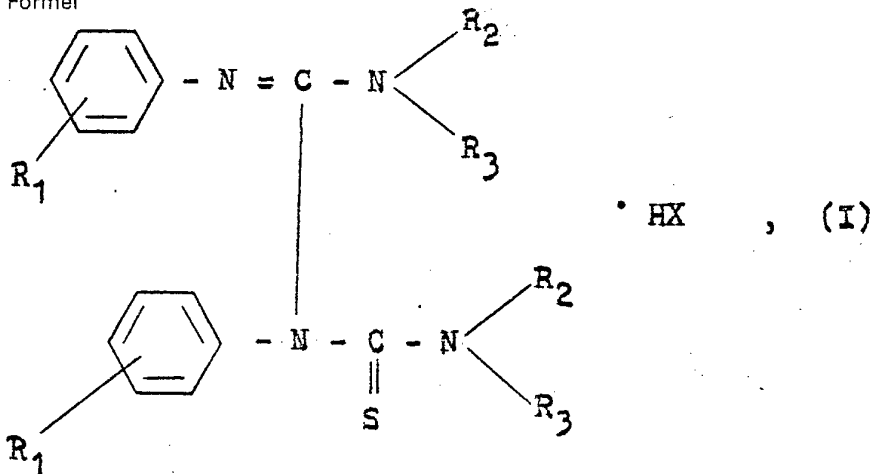
(72) Wolter, Gerhard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Globig, Gerlinde, Dipl.-Biol.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kramer, Wilfried, Prof. Dr. agr. Dipl.-Landw.; Lang, Brunhilde, Dipl.-Agr.-Ing.; Pallas, Manfred, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wozniak, Hartmut, Dr. agr. Dipl.-Agr.-Ing.; Götzschel, Kurt, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lange, Norbert, Dipl.-Agr.-Ing.; Mory, Wolfgang, Dipl.-Agr.-Ing.; Walek, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) **Selektive Herbizidkombinationen**

(57) Die Erfindung betrifft neue Herbizidkombinationen zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in Kartoffeln und Leguminosen. Als Wirkstoffe enthalten sie neben substituierten Formamidino-Thioharnstoffsalzen erfindungsgemäß substituierte Harnstoffe und Acetanilide.

Erfindungsanspruch:

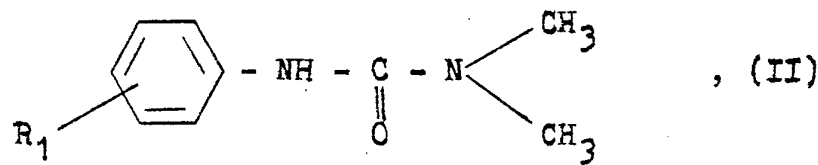
Selektive Herbizidkombinationen zur Bekämpfung von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, vorzugsweise in Kartoffeln und Leguminosen auf Basis von Salzen substituierten Formamidino-Thioharnstoffe der allgemeinen Formel



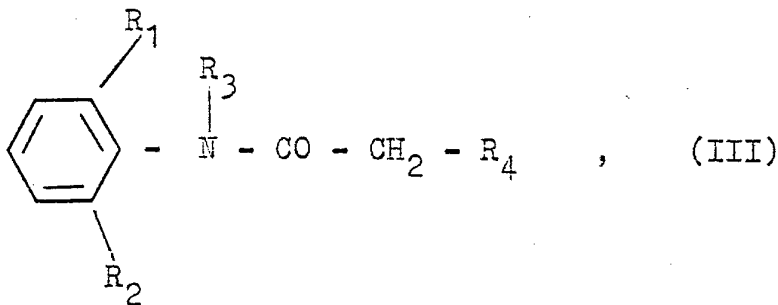
in der R_1 = Wasserstoff, Alkyl oder Halogen

R_2, R_3 = Wasserstoff oder Alkyl

und X einen Mineral- oder Carbonsäurerest bedeuten, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R_1 = Wasserstoff oder Halogen bedeuten und eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der R_1, R_2 = Wasserstoff oder Alkyl

R_3 = Ethyl, Isopropyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl oder Ethoxycarbonylmethyl

und R_4 = Chlor

bedeuten, enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Herbizidkombinationen zur selektiven Unkrautbekämpfung von mono- und dikotylen Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, vorzugsweise in Kartoffeln und Leguminosen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Formamidino-Thioharnstoffe zur selektiven Unkrautbekämpfung geeignet sind (DE-OS 3101121, FR-PS 2459230). Diese Verbindungen sind auch bei höheren Aufwandmengen nicht immer ausreichend wirksam gegen monokotyle Unkräuter. Außerdem ist bekannt, daß Formamidino-Thioharnstoffsalze herbizide Wirkung besitzen.

Um mit den Wirkstoffen bei alleiniger Anwendung einen ausreichenden Bekämpfungserfolg gegen monokotyle und dikotyle Unkräuter zu erzielen, sind oft Dosierungen erforderlich, die sich gegenüber den Kulturpflanzen im phytotoxischen Bereich bewegen. Hinzu kommen weitere Nachteile wie zu hohe Witterungsabhängigkeit, Probleme der Rückstandsbildung im Boden und in den Pflanzen und akute und chronische Toxizitätsprobleme. Ähnliche Nachteile zeigen substituierte Arylharnstoffe, die vorwiegend gegen dikotyle Unkrautarten Verwendung finden (DD-PS 111542, DD-PS 102275).

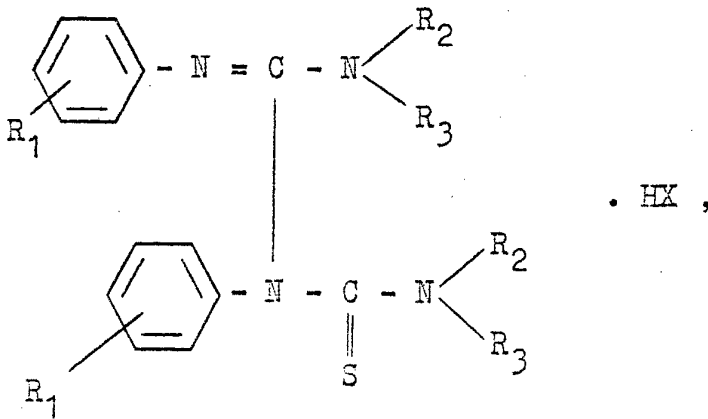
Acetanilide zeichnen sich durch eine gute Wirkung insbesondere gegen Ungräser aus, während dikotyle Arten nur ungenügend erfaßt werden (US-PS 2863752, DE-PS 1014380). Die Einzelanwendung der o. g. Herbizide wird nicht einer wirkungsvollen Unkrautbekämpfung gerecht. Erst eine kombinierte Anwendung ermöglicht die Anpassung der Gebrauchswerteigenschaften an die Gegebenheiten der Praxis.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch geeignete Kombinationen bekannter Wirkstoffe neue selektive Mittel zu entwickeln, die sich sowohl zur Bekämpfung dikotyle, vor allem aber auch monokotyle Unkräuter in Kulturpflanzenbeständen, insbesondere in Kartoffeln und Leguminosen eignen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

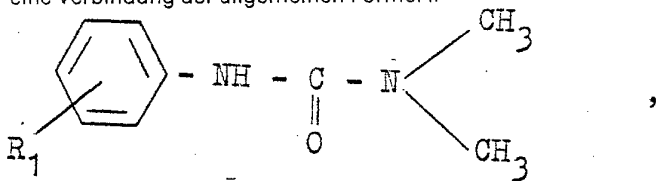
Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, durch neue selektive Herbizidkombinationen ein breites Wirkungsspektrum zu erfassen und vor allem durch geringe Aufwandmengen kostengünstig und umweltfreundlich zur Ertragssteigerung von Kulturpflanzenbeständen beizutragen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Herbizidkombinationen auf Basis substituierter Formamidino-Thioharnstoffsalze der allgemeinen Formel I



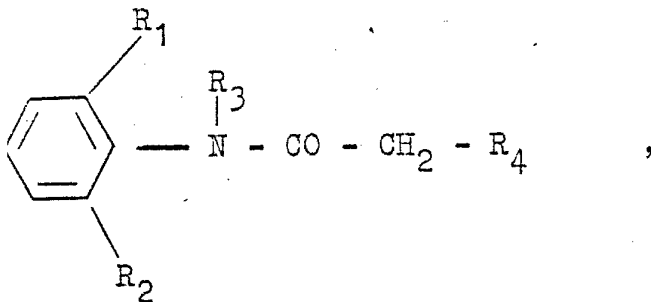
in der R_1 = Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,

R_2, R_3 = Wasserstoff oder Alkyl

und X einen Mineral- oder Carbonsäurerest bedeuten, neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als zusätzliche Komponente eine Verbindung der allgemeinen Formel II



in der R_1 = Wasserstoff oder Halogen bedeuten und eine Verbindung der allgemeinen Formel III



in der R_1, R_2 = Wasserstoff oder Alkyl,

R_3 = Ethyl, Isopropyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl oder Ethoxycarbonylmethyl

und R_4 = Chlor

bedeuten, enthalten.

Diese Kombinationen bewirken nicht nur eine Erweiterung des Wirkungsspektrums sowie eine einfache Addition der unterschiedlichen Wirkungen, sondern es treten echte synergistische Effekte insbesondere im Hinblick auf die Wirkung gegen monokotyle Schadpflanzen auf. Mit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination wird durch das Zusammenwirken zweier vorwiegend gegen dikotyle Schadpflanzen wirkenden Komponenten mit einer gegen monokotyl wirkenden eine wesentliche Senkung der Aufwandmenge je Flächeneinheit bei gleichzeitiger Verbesserung der herbiziden Wirksamkeit insbesondere gegen Schadhirs erreicht.

Das Mischungsverhältnis der Wirkstoffe kann je nach vorherrschender Unkrautflora, den Umwelt- und Standortbedingungen sowie der Anwendungstechnik in weiten Grenzen variieren.

Die Anwendung der Herbizidkombinationen erfolgt zweckmäßigerweise in den für Unkrautbekämpfungsmittel üblichen Zubereitungs- bzw. Applikationsformen, wie zum Beispiel Lösungen, Emulsionen, Suspensionen oder Spritzkonzentraten, die unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen bzw. Verdünnungsmitteln zumeist unter Zugabe oberflächenaktiver Stoffe und anderer Formulierungshilfsmittel bereitet und zur Anwendung mit Wasser verdünnt werden können. Die Anwendungsformen variieren mit dem Verwendungszweck. Wesentlich ist es in jedem Fall, eine feine Verteilung der wirksamen Substanzen zu gewährleisten. Die Herstellung der verschiedenen Zubereitungen erfolgt in der bekannten Weise durch Misch-

und Mahlverfahren oder auch durch Löseverfahren. Außerdem ist eine gemeinsame Ausbringung der erfindungsgemäßen Kombinationen mit anderen Agrochemikalien möglich.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In Gewächshausversuchen wurde unter Verwendung eines Bodens mittlerer Sorptionskapazität (sandiger Lehm) bei einer Wasserkapazität von 60% die herbizide Wirkung von Wirkstoffgemischen im Vergleich zu den Einzelkomponenten getestet.

Dabei fanden folgende Wirkstoffe Berücksichtigung:

- 1,1-Dimethyl-3-(N¹, N¹-dimethyl-N²-phenyl-formamidino-3-phenyl-thioharnstoff-hydrochlorid (A)
- 1-(4-Brom-phenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff (B)
- N-Isopropyl-2-chloracetanilid (C)
- Ethyl-N-chloracetyl-N-(2,6-diethyl-phenyl)-aminoacetat (D)

Zur Bonitur der herbiziden Wirkung fand folgender Schlüssel Verwendung:

Tabelle 1

Boniturschlüssel

Boniturnote	Schadstärke	Unkrautbesatz
1	vernichtet	0
2		5
3		15
4		30
5		50
6		70
7		85
8		95
9	ungeschädigt	100

Die Testung erfolgte an den Unkrautarten:

Stellaria media (L.)

Senecio vulgaris L.

Anthemis arvensis L.

Thlaspi arvense L.

Agrostemma githago L.

Lamium purpureum

Chenopodium album L.

Polygonum lapathifolium L.

Spergula arvensis L.

Galium aparine L.

Apera spica-venti (L.) P. B.

Poa annua L.

Setaria glauca (L.) P. B.

Bromus secalinus L.

Echinochloa crus-galli (L.) P. B.

Mit den Wirkstoffkombinationen trat im Vergleich zu den Einzelwirkstoffen eine Wirkungsverbesserung ein, die auf synergistischen Effekten beruht. Die Kombinationswirkung wird dann als synergistisch bezeichnet, wenn sie besser als die aus den beiden Einzelwirkungen der Mischungspartner berechnete unabhängig relative Wirkung (COLBY Weeds 15 (1967) 1, 20–22) ist. Die Berechnung erfolgte nach LANG et al. (Tagungsbericht „Unkrautbekämpfung in der industriemäßigen Pflanzenproduktion“, Halle (1979). Der Vergleich der erwarteten mit der durch die Kombination tatsächlich benötigten Aufwandmenge bezieht sich auf eine Restverunkrautung von 10% (ED₉₀-Wert). Bei diesem Vergleich ist somit nicht der stärkste Synergismus, sondern eine praxisrelevante Wirkung von 90 bis 100% Bekämpfungserfolg maßgeblich, wobei die jeweiligen Durchschnittswerte der Testpflanzen angegeben werden. Für die Berechnung wurden die Boniturwerte vom 30. Tag nach der Applikation verwendet.

In Tabelle 2 ist die mit den Herbizidmischungen erzielte Substanzeinsparung dargestellt.

Tabelle 3 beinhaltet die mit den Kombinationen erzielte Wirkungsverbesserung.

Tabelle 2

2.1. Wirkstoffeinsparung im Wirkungsbereich ED₉₀ durch die Kombination A + B + C

Mischungs- verhältnis A:B:C	Test- pflanzen	im Experiment ermit- telte Dosis				nach Modellen be- rechnete Dosis kg AS/ha Unabhängigk.-modell	eingesparte Dosis %
		A kg AS/ha	B	C	A + B + C		
11:22:67	monokotyle	0,049	0,099	0,300	0,448	0,560	20
	dikotyle	0,059	0,118	0,359	0,536	0,810	34
	gesamt	0,056	0,112	0,339	0,507	0,566	10
16:11:73	monokotyle	0,059	0,041	0,271	0,371	0,498	26
	dikotyle	0,107	0,074	0,489	0,670	1,010	33
	gesamt	0,100	0,069	0,459	0,628	0,756	17
21:58:21	monokotyle	0,032	0,090	0,032	0,154	0,227	32
	dikotyle	0,059	0,161	0,059	0,279	0,395	29
	gesamt	0,051	0,143	0,051	0,245	0,311	21
49:2:49	monokotyle	0,014	0,002	0,014	0,030	0,620	95
	dikotyle	0,251	0,011	0,251	0,513	0,593	13
	gesamt	0,204	0,009	0,204	0,417	0,660	37
67:22:11	monokotyle	0,180	0,059	0,030	0,269	0,442	39
	dikotyle	0,245	0,081	0,040	0,366	0,375	2
	gesamt	0,228	0,075	0,037	0,340	0,382	11

2.2. Wirkstoffeinsparung im Wirkungsbereich ED₉₀ durch die Kombination A + B + D

Mischungs- verhältnis A:B:D	Test- pflanzen	im Experiment ermit- telte Dosis				nach Modellen ber. Dosis kg AS/ha Unabhängigk.-modell	eingesparte Dosis %
		A kg AS/ha	B	D	A + B + D		
92:6:2	monokotyle	0,110	0,007	0,002	0,119	0,842	86
	dikotyle	0,170	0,011	0,004	0,185	0,738	75
	gesamt	0,198	0,013	0,004	0,215	0,767	72
83:13:4	monokotyle	0,535	0,084	0,025	0,644	0,823	22
	dikotyle	0,476	0,075	0,023	0,574	0,719	20
	gesamt	0,510	0,080	0,021	0,611	0,760	20
81:3:16	monokotyle	0,407	0,015	0,080	0,502	0,869	42
	dikotyle	0,582	0,022	0,115	0,719	0,872	18
	gesamt	0,533	0,020	0,105	0,658	0,845	22
74:11:15	monokotyle	0,387	0,058	0,078	0,523	0,854	39
	dikotyle	0,520	0,077	0,105	0,702	0,817	14
	gesamt	0,487	0,072	0,099	0,658	0,830	21
68:2:30	monokotyle	0,482	0,014	0,212	0,708	0,844	16
	dikotyle	0,534	0,016	0,235	0,785	1,031	24
	gesamt	0,521	0,015	0,230	0,766	0,943	19
39:26:35	monokotyle	0,163	0,108	0,146	0,417	0,682	39
	dikotyle	0,237	0,158	0,212	0,607	0,821	26
	gesamt	0,221	0,147	0,199	0,567	0,808	30
24:47:29	monokotyle	0,088	0,172	0,107	0,367	0,513	28
	dikotyle	0,130	0,255	0,157	0,542	0,665	19
	gesamt	0,116	0,228	0,141	0,485	0,635	24

Tabelle 3

3.1. Verbesserung der herbiziden Wirkung durch die Kombination A + B + C

Mischungsverhältnis A:B:C	Testpflanzen	Aufwandmengen				Unkrautbesatz im Experiment %	berechnet Unabhäng.-modell %	Wirkungs- verbes- serung %
		A	B	C	A + B + C			
11:22:67	monokotyle	0,049	0,099	0,300	0,448	2	23	21
	dikotyle	0,089	0,177	0,540	0,806	2	10	8
	gesamt	0,089	0,177	0,540	0,806	2	4	2
16:11:73	monokotyle	0,099	0,068	0,451	0,618	5	5	0
	dikotyle	0,178	0,122	0,811	1,111	1	7	6
	gesamt	0,178	0,122	0,811	1,111	1	3	2
21:58:21	monokotyle	0,049	0,137	0,049	0,235	1	8	7
	dikotyle	0,089	0,245	0,089	0,423	3	9	6
	gesamt	0,089	0,245	0,089	0,423	2	5	3
49:2:49	monokotyle	0,448	0,019	0,448	0,915	1	0	-1
	dikotyle	0,269	0,011	0,269	0,549	9	13	4
	gesamt	0,448	0,019	0,448	0,915	1	4	3
67:22:11	monokotyle	0,300	0,099	0,049	0,448	3	14	11
	dikotyle	0,300	0,099	0,049	0,448	5	5	0
	gesamt	0,300	0,099	0,049	0,448	4	6	2

3.2. Verbesserung der herbiziden Wirkung durch die Kombination A + B + D

Mischungsverhältnis A:B:D	Testpflanzen	Aufwandmengen			Unkrautbesatz im Experiment %	berechnet Unabhäng.-modell %	Wirkungs- verbes- serung %	
		A	B	D				
92:6:2	monokotyle	0,389	0,025	0,009	0,423	6	58	52
	dikotyle	0,389	0,025	0,009	0,423	5	24	19
	gesamt	0,389	0,025	0,009	0,423	6	30	24
83:13:4	monokotyle	0,803	0,126	0,039	0,968	1	5	4
	dikotyle	0,803	0,126	0,039	0,968	2	5	3
	gesamt	0,803	0,126	0,039	0,968	2	5	3
81:3:16	monokotyle	0,450	0,017	0,088	0,555	6	38	32
	dikotyle	0,809	0,030	0,160	0,999	7	8	1
	gesamt	0,809	0,030	0,160	0,999	5	7	2
74:11:15	monokotyle	0,596	0,089	0,121	0,806	2	13	11
	dikotyle	0,332	0,049	0,067	0,448	7	28	21
	gesamt	0,596	0,089	0,121	0,806	5	11	6
68:2:30	monokotyle	0,952	0,028	0,420	1,400	1	1	0
	dikotyle	0,952	0,028	0,420	1,400	3	6	3
	gesamt	0,536	0,016	0,236	0,788	10	15	5
39:26:35	monokotyle	0,181	0,121	0,162	0,464	6	31	25
	dikotyle	0,321	0,214	0,289	0,824	4	10	6
	gesamt	0,321	0,214	0,289	0,824	3	9	6
24:47:29	monokotyle	0,159	0,312	0,193	0,664	1	4	3
	dikotyle	0,159	0,312	0,193	0,664	4	10	6
	gesamt	0,159	0,312	0,193	0,664	3	9	6

Tabelle 4

4.1. Verbesserung der Selektivität gegenüber Kartoffeln (Sorte „Astilla“) durch die Kombination A + B + C

4.1.1. Vergleich der Selektivität

Mischungsverhältnis A:B:C	im Experiment ermittelte Dosis				Bonitur- noten im Ex- periment	Unab- häng. modell	Ver- bes- serung %
	A	B	C	A + B + C			
11:22:67	0,160	0,312	0,960	1,432	8	8,1	-1
16:11:73	0,090	0,176	0,540	0,806	9	9	0
	0,180	0,121	0,810	1,111	9	9	0
21:58:21	0,089	0,245	0,089	0,423	8	8,8	-4
49:2:49	0,450	0,015	0,450	0,945	9	8,6	1
67:22:11	0,300	0,098	0,050	0,448	9	9	0

4.1.2. Vergleich der Aufwandmengen

Mischungsverhältnis A:B:C	im Experiment ermittelte Dosis				nach Modellen berechnete Dosis		tolerier- te Erhöhung
	A	B	C	A + B + C der Dosis	Unabhäng.-modell	%	
	kg AS/ha						
11:22:67	0,160	0,312	0,960	1,432	1,515	-5	
	0,090	0,176	0,540	0,806	1,053	-23	
16:11:73	0,180	0,121	0,810	1,111	2,098	-47	
21:58:21	0,089	0,245	0,089	0,423	0,574	-26	
49:2:49	0,450	0,015	0,450	0,915	0,823	11	
67:22:11	0,300	0,098	0,050	0,448	0,604	-26	

4.2. Verbesserung der Selektivität gegenüber Kartoffeln (Sorte „Astilla“) durch die Kombination A + B + D

4.2.1. Vergleich der Selektivität

Mischungsverhältnis A:B:D	im Experiment ermittelte Dosis				Bonitur- noten im Expe- riment	Unab- häng. modell	Ver- bes- serung %
	A	B	D	A + B + D			
	kg AS/ha						
92:6:2	0,389	0,025	0,009	0,423	7	6,1	13
83:13:4	0,450	0,068	0,020	0,538	7	5,9	18
	0,270	0,041	0,012	0,323	9	7,3	9
81:3:16	0,450	0,015	0,090	0,555	8	5,9	25
	0,270	0,009	0,054	0,333	9	7,3	9
74:11:15	0,594	0,089	0,122	0,806	7	5,6	24
	0,330	0,050	0,068	0,448	8	6,6	12
	0,198	0,030	0,041	0,269	9	8,3	3
68:2:30	0,540	0,014	0,234	0,788	9	5,7	34
	0,300	0,008	0,130	0,438	9	6,9	13
	0,180	0,005	0,078	0,263	9	8,6	1
39:26:35	0,320	0,216	0,288	0,824	7	6,7	3
	0,180	0,122	0,162	0,464	8	8,6	-3
24:47:29	0,160	0,312	0,192	0,664	8	9	-5
	0,090	0,176	0,108	0,374	9	9	0

4.2.2. Vergleich der Aufwandmengen

Mischungsverhältnis A:B:D	im Experiment ermittelte Dosis				nach Modellen berechnete Dosis		tolerier- te Erhöhung d. Dosis
	A	B	D	A + B + D	Unabhäng. modell	%	
	kg AS/ha						
92:6:2	0,389	0,025	0,009	0,423	0,320	32	
33:13:4	0,450	0,068	0,020	0,538	0,352	53	
	0,270	0,041	0,012	0,323	0,193	67	
81:3:16	0,450	0,015	0,090	0,555	0,268	107	
	0,270	0,009	0,054	0,333	0,200	67	
74:11:15	0,594	0,089	0,122	0,806	0,400	101	
	0,330	0,050	0,068	0,448	0,294	52	
	0,198	0,030	0,041	0,269	0,220	22	
68:2:30	0,540	0,014	0,234	0,788	0,236	233	
	0,300	0,008	0,130	0,438	0,236	85	
	0,180	0,005	0,078	0,263	0,236	11	
39:26:35	0,320	0,216	0,288	0,824	0,759	9	
	0,180	0,122	0,162	0,464	0,559	-17	
24:47:29	0,160	0,312	0,192	0,664	0,783	-15	
	0,090	0,176	0,108	0,374	0,672	-44	