

PATENT-SCHRIFT 151 591

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	151 591	(44)	28.10.81	Int. Cl. ³ 3(51) A 01 N 25/32 A 01 N 47/10
(21)	AP A 01 N / 221 941	(22)	18.06.80	
(31)	49814 49676 49697	(32)	18.06.79 18.06.79 18.06.79	(33) US

(71) siehe (73)

(72) Teach, Eugene G., US

(73) Stauffer Chemical Company, Westport, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzung

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzungen aus Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmitteln und einem in 5-Stellung substituiertem Oxazolidinogenmittel. Gemäß der Erfindung weist das Gegenmittel die allgemeine Formel I auf, wobei XR_1 Phenoxy darstellt, R ausgewählt wird aus Haloalkyl und Alkylthio, R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff und niedrigem Alkyl, oder falls X Wasserstoff oder Schwefel darstellt, wird R_1 ausgewählt aus Alkyl, R aus Haloalkyl und Alkoxy-carboalkyl und R_2 aus Phenyl, p-Chlorophenyl und p-Bromophenyl und R_3 aus Wasserstoff und Methyl. Durch Einsatz des Gegenmittels in den Zusammensetzungen der Erfindung werden die Zusammensetzungen selektiv, das heißt eine Verletzung der Ertragspflanzen durch das Unkrautvertilgungsmittel wird unterbunden, wobei jedoch die unkrautvertilgende Wirkung des Unkrautvertilgungsmittels nicht verloren geht. - Formel I -

221 941

- 1 -

Berlin, den 28. 11. 1930

AP A 01 N/ 221 941

57 618 12

Unkrautvertilgungsmittel-Zusammensetzung mit einem
Thiocarbamat und einem Antidot

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Unkrautver-
tilgungsmittel-Zusammensetzungen und insbesondere auf
Unkrautvertilgungsmittel-Zusammensetzungen mit Thio-
carbamat-Unkrautvertilgungsmitteln und 5-substituier-
tem Oxazolidin als Gegenmittel (Antidot) zum Schutz
der Ertragspflanzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Viele Unkrautvertilgungsmittel sind mit Bezug auf eine grosse Anzahl auf Unkrautspezies giftig, es ist jedoch auch bekannt, dass viele Unkrautvertilgungsmittel auch mit Bezug auf wichtige Ertragspflanzen nicht oder allzuwenig selektiv sind, das heisst dass viele Unkrautvertilgungsmittel nicht nur die zu kontrollierenden Unkräuter zerstören sondern mehr oder weniger die erwünschten Ertragspflanzen beschädigen. Dies ist auch der Fall für eine grosse Anzahl Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzungen welche wirtschaftlichen Erfolg errangen und im Handel erhältlich sind. Unkrautvertilgungsmittel dieses Typs sind Triazine, Harnstoffderivate, halogenierte Acetanilide, Carbamate, Thiocarbamate und ähnliche. Einige Beispiele solcher Verbindungen sind in den US Patentschriften No. 2 913 327, 3 037 853, 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786, 3 582 314 und 3 952 056 beschrieben.

Die Nebenwirkung solcher Unkrautvertilgungsmittel welche eine Bestätigung der Ertragspflanzen nach sich zieht ist unerwünscht und unglücklich. Wenn das Unkrautvertilgungsmittel in den empfohlenen Mengen zur Kontrolle von breitblättrigem Unkraut und Gräsern eingesetzt wird kann es zu ernsthaften Verformungen und zur Verkümmern der Ertragspflanzen kommen. Dieses ~~an~~ normale Wachstum der Ertragspflanzen führt natürlich zu einer Erniedrigung der Ernte. So werden weiterhin Anstrengungen unternommen um gute selektive Unkrautvertilgungsmittel herzustellen.

Es wurde auch schon in der Vergangenheit versucht die Selektivität der Unkrautvertilgungsmittel durch Zusatzstoffe zu verbessern. So wurde versucht die Samen der Ertragspflanzen mit verschiedenen hormonalen antagonistischen Mitteln vor der Einsaat zu behandeln wie dies in den US Patentschriften 3 131 509 und 3 564 768 beschrieben wurde. Die Schutzmittel, sowie das Unkrautvertilgungsmittel, gemäss diesem Verfahren sind für bestimmte Ertragspflanzen spezifisch. Die vorherbeschriebenen

antagonistischen Mittel waren jedoch nicht sehr erfolgreich. Die oben genannten Patente beschreiben ein Verfahren zur Behandlung von Samen der Ertragspflanzen mit Verbindungen einer chemischen Klasse welche von der vorliegenden Erfindung total verschieden sind.

US Patentschriften 3 989 503, 4 072 688 und 4 124 372 beschreiben verschiedene substituierte Oxazolidinverbindungen. Keine dieser Patentschriften beschreibt jedoch auch nur annähernd die spezifischen Verbindungen der Erfindung oder deren Wirkung als Unkrautvertilgungsmittel Gegenmittel für Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmittel. Die Gegenmittel der Erfindung eignen sich insbesondere als Gegenmittel für S-n-Propyl - N,N-di-n-propyl-thiolcarbamat, S-äthyl-di-n-propyl-thiolcarbamat, S-isopropyl-1-(5-äthyl-2-methyl-piperidin)-carbothioat, S-äthyl-diisobutyl-thiolcarbamat, und S-äthyl-cyclohexyl-äthyl-thiolcarbamat. Keine der Patentschriften beschreibt oder legt die Verbesserung der Selektivität dieser Unkrautvertilgungsmittel durch Zusatz von N-haloacyl-oxazolidine welche in der 5-Stellung mit Phenoxymethyleinheiten substituiert sind nahe.

Ziel der Erfindung

Es war somit ein Ziel der vorliegenden Erfindung die Selektivität von Unkrautvertilgungsmittel, insbesondere die Selektivität von Thiolcarbamat durch Zusatz eines Gegenmittels so zu verbessern, dass diese Unkrautvertilgungsmittel ohne Furcht auf Schaden der Ertragspflanzen im Ackerbau eingesetzt werden können.

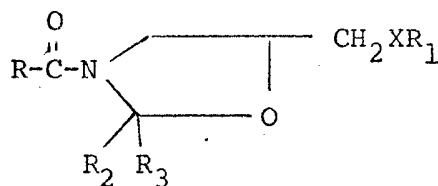
Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, dass Ertragspflanzen gegen Verletzung durch Thiolcarbamattypunkrautvertilgungsmittel geschützt und eine eventuelle Verletzung der ^{Ertragspflanzen} geringer gehalten werden kann wenn die Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmittel, allein oder in Mischung mit anderen Verbindungen in verschiedener

Weise eingebracht werden.

Desweiteren kann die Verträglichkeit der Ertragspflanzen mit Bezug auf diese Unkrautvertilgungsmittel wesentlich verbessert werden durch Zusatz in den Boden einer Gegenmittelverbindung des Typs N- Haloacyl-oxazolidin substituiert in der 5-Stellung gemäss der nachfolgenden Beschreibung:

A) Mit einer Phenoxymethylgruppe wobei die Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzungen der Erfindung sich zusammensetzen aus einem oder mehreren Thiocarbatunkrautvertilgungsmitteln und aus einer wirkungsvollen Menge eines Gegenmittels wobei das besagte Gegenmittel die folgende allgemeine Formel aufweist:

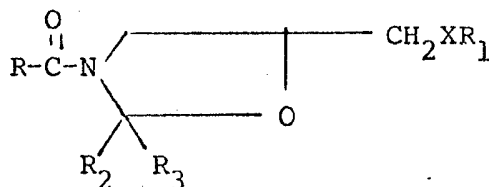


wobei XR_1 Phenoxy ist, R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Haloalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei Halo Chloro oder Brom darstellt und p-Methyl-phenylsufonylamido; und R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus niedrigem Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Wie für die obige Formel angedeutet stellen R_2 und R_3 bevorzugt niedriges Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen dar, bevorzugt Methyl, Äthyl, n-Propyl und Isopropyl. R als Haloalkyl bevorzugt solche mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und Chlor und Brom in mono, di, tri, tetra oder hexa-Substitution i.e. mit 1 bis 6 Halosubstituenten.

B) Mit oxy oder thio enthaltenden Gruppen wobei die Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzungen der Erfindung sich aus einem oder mehreren Thiolcarbatunkrautvertilgungsmitteln und einer wirkungsvollen Menge eines Gegenmittels der folgenden allge-

meinen Formel zusammensetzen:



in welcher X Sauerstoff oder Schwefel darstellt, R_1 ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Alkyl und Alkenyl; R ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Haloalkyl und Alkylthio; R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und niedrigem Alkyl, unter der Bedingung, dass die Summe von R_1 und R_2 weniger als oder höchstens 6 Kohlenstoffatome ergibt und unter der weiteren Bedingung dass falls XR_1 Thioäthyl darstellt R kein Haloalkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen darstellt und unter der Bedingung dass falls XR_1 Methoxy darstellt R kein 2,3-Dibrompropyl darstellt. Die spezifischen Verbindungen 2,2-Dimethyl-3(3-brompropionyl)-5-pentoxymethyl-oxazolidin, 2,2-Dimethyl-3(5-chlorvaleryl)-5-isopropoxymethyl-oxazolidin; 2,2-Dimethyl-3(5-chlorvaleryl)-5-allyloxymethyl-oxazolidin sind ein Teil der vorliegenden Erfindung.

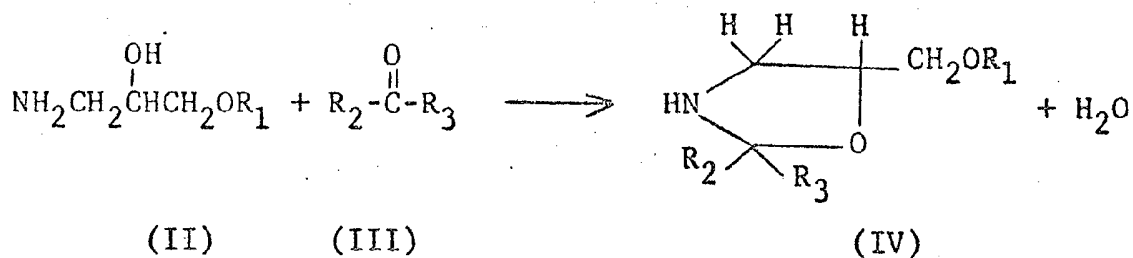
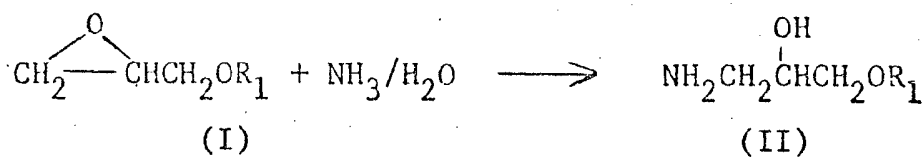
In der obigen Formel stellt R_1 ein Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in gerader oder verzweigter Kette dar. Beispiele solcher Alkylsubstituenten gemäss der vorliegenden Erfindung sind: Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl und n-Hexyl; R_1 als Alkenyl umfasst Verbindung mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und wenigstens einer äthylenischen oder Doppelbindung wie 1-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl und ähnliche. R_2 und R_3 als niedriges Alkyl umfassen Verbindungen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und R als Haloalkyl umfasst Verbindungen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei sich Halo auf Chlor, Brom und Fluor in mono, di, tri, tetra oder hexa Substitution bezieht i.e. zwischen 1 und 6 Halosubstituenten; und R als

Durch Zusatz der hierin beschriebenen Gegenmittel wird die Phytotoxizität der verschiedenen Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmittel mit Bezug auf verschiedene Ertragspflanzen erniedrigt. Hierbei bleibt die volle Wirkung der Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmittel mit Bezug auf Unkrautspezies voll erhalten.

Der Ausdruck "Gegenmittel" und "wirkungsvolle Menge eines Gegenmittels" beziehen sich auf den Effekt durch welchen die Verletzung der Ertragspflanzen durch das Unkrautvertilgungsmittel verhindert oder jedenfalls verringert werden kann. Ob nun dieses Gegenmittel, ein Heilmittel, ein Schutzmittel, ein antagonistisches Mittel oder ähnliches ist hängt hauptsächlich von der Wirkungsweise ab. Die Wirkungsweise kann verschieden sein, die erwünschte Wirkung ist jedoch das Resultat einer Behandlung der Samen oder des Bodens in welchem die Samen eingesetzt werden.

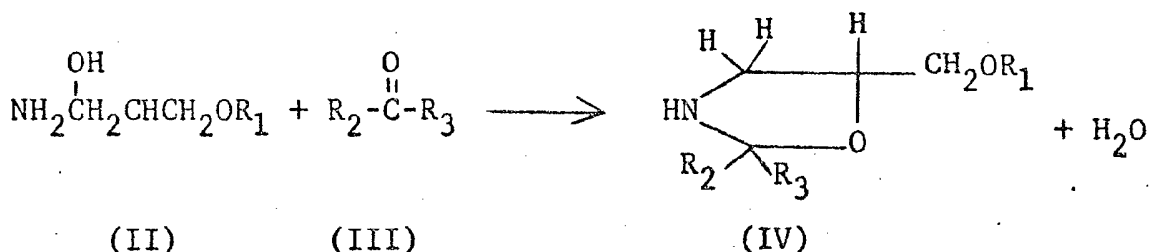
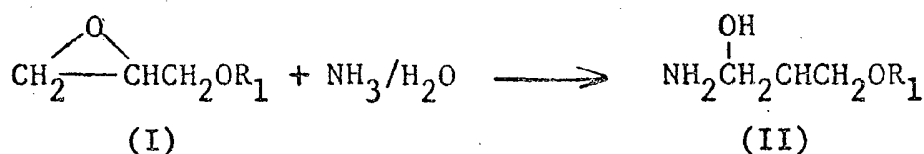
Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung dargestellt durch die obigen Formeln A, B und C können gemäss verschiedenen Verfahren in Abhängigkeit der Ausgangsmaterialien hergestellt werden:

A. Falls X Sauerstoff und R_1 Phenyl darstellen, können die Ausgangsmaterialien für diese Erfindung hergestellt werden durch Behandlung von 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan (I) mit wässrigem Ammoniak oder Ammoniumhydroxyd wobei 1-Amino-3-phenoxy-2-propanol (II) erhalten wird. Eine nachfolgende Reaktion dieses Produktes und Zyklisierung mit Aceton oder einem anderen Keton (III) führt zum N-nichtsubstituierten 2,2-Dialkyl 5-phenoxy-methyl-oxazolidin Produkt (IV). Diese Reaktionsreihe kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden.



wobei R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung zukommt.

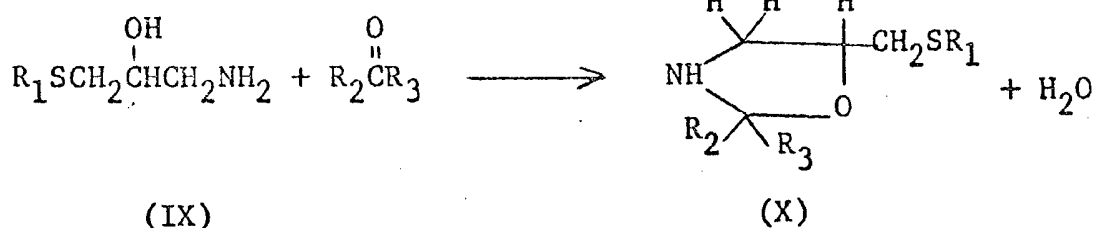
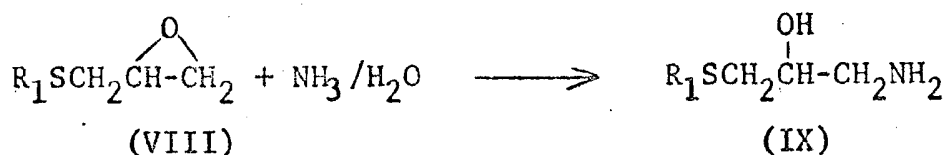
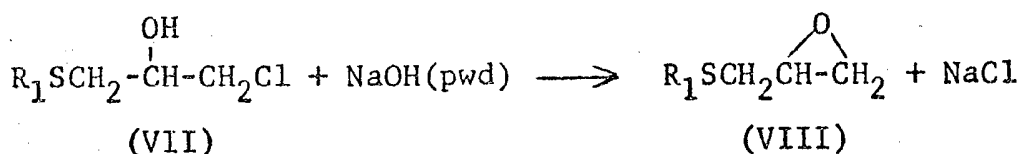
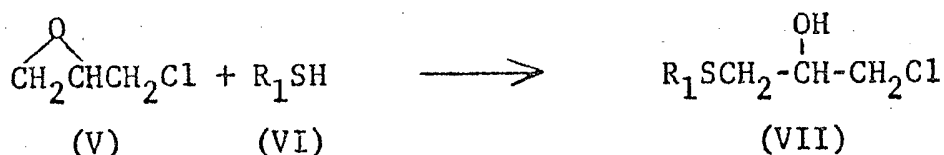
B. Falls X Sauerstoff und R_1 Alkyl oder Alkenyl darstellen können die Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Verbindungen der Erfindung hergestellt werden durch Behandlung von 1,2-Epoxy-3-alkoxy oder Alkenoxypropan (I) mit wässrigem Ammoniak oder Ammoniumhydroxyd wobei 1-Amino-3-alkoxy oder Alkenoxy-2-propanol (II) anfällt. Eine nachfolgende Reaktion und Zyklisierung mit Aceton oder einem Aldehydketon (III) führt zum am N-nichtsubstituiertem 2,2-Dialkyl-5-alkoxy oder alkenoxymethyloxazolidin Produkt (IV). Die Reaktionsreihe kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



wobei R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung zukommt.

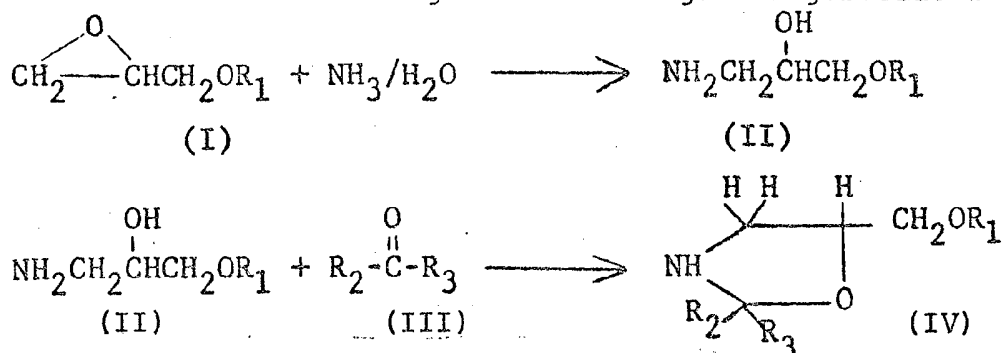
Falls X Schwefel und R_1 Alkyl oder Alkenyl darstellen, können die erforderlichen Ausgangsmaterialien zur Herstellung der

Verbindungen der Erfindung durch Thionierung von Epichlorhydrin (V) mit einem Mercaptan (VI) hergestellt werden wobei 1-Chloralkyl oder 1-Chloralkenyl-thio-2-propanol (VII) anfällt. Diese Reaktion wird gefolgt durch Reformierung des Epoxydes (VIII). Eine Behandlung von 1,2-Epoxy-2-alkylthio oder Alkenylthiopropen (VIII) mit Ammoniak oder wässrigem Ammoniak führt zu 1-Amino-3-alkylthio oder Alkenyl-thio-2-propanol (IX). Eine nachfolgende Reaktion und Zyklisierung mit Aceton oder einem anderem Aldehydketon (III) führte zu N-nichtsubstituiertem 2,2-Dialkyl-5-alkylthio oder Alkenylthio-methyloxazolidin Produkt (X). Diese Reaktionsreihe kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden.



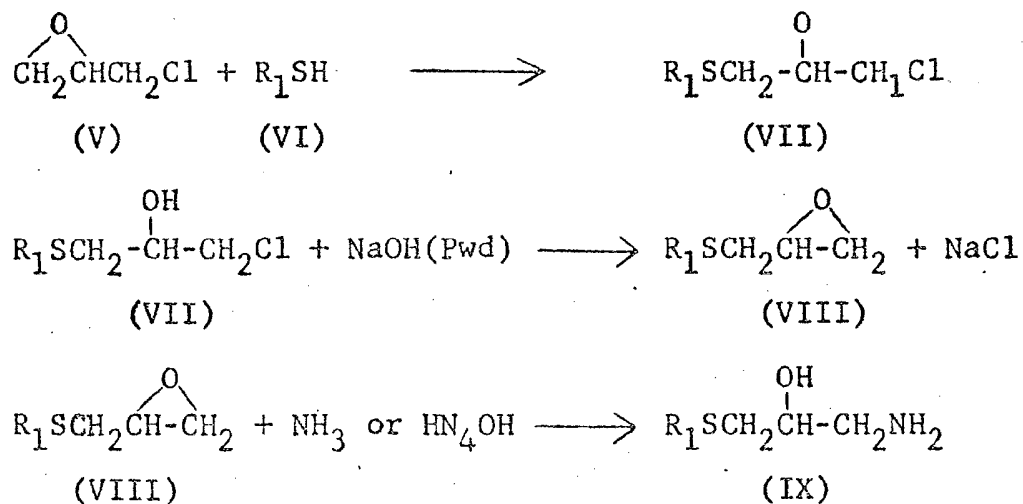
C. Falls X Sauerstoff und R₁ Alkyl darstellen, können die erforderlichen Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Verbindungen der Erfindung durch Aminierung von 1,2-Epoxy-3-alkoxy oder Alkenoxypropan (I) mit wässrigem Ammoniak oder Ammoniumhydroxyd hergestellt werden wobei 1-Amino-3-alkoxy-isopropanol (II) anfällt. Eine nachfolgende Reaktion und Zyklisierung mit Benzaldehyd oder einem substituiertem Benzaldehyd, Phenyl

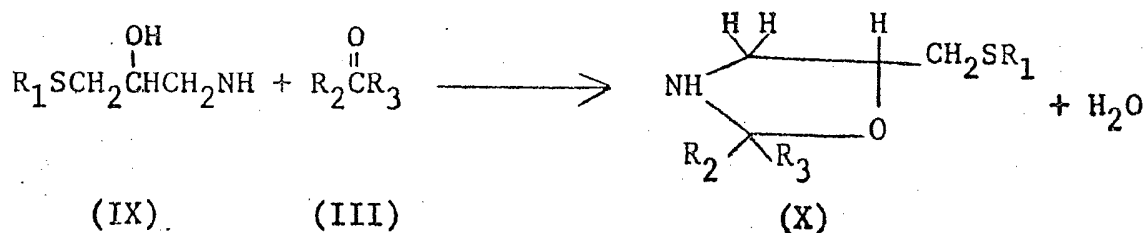
oder substituiertem Phenylketon (III) führt zum am N nicht substituiertem 2,2-Dialkyl-5-alkoxyoxazolidin Produkt (IV). Diese Reaktionsreihe kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:



wobei R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung zukommt.

D. Falls X für Schwefel und R_1 für Alkyl stehen, können die erforderlichen Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Verbindung der Erfindung hergestellt werden durch Thionierung von Epichlorhydrin (V) mit einem Mercaptan (VI) wobei 1-Chlor-alkyl-thio-2-propanol (VII) anfällt, gefolgt von Reformierung des Epoxydes (VIII). Eine Aminierung des 1,2-Epoxy-3-alkylthiopropans (VIII) mit Ammoniak oder wässrigem Ammoniak führt zu 1-Amino-3-alkylthio-2-propanol (IX). Eine nachfolgende Reaktion und Zyklisierung mit Benzaldehyd oder substituiertem Benzaldehyd, Phenyl oder substituiertem Phenylketon (III) führt zum N-nichtsubstituiertem 2,2-Dialkylmethyloxazolidin Produkt (X). Diese Reaktionsreihe kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:





Zu dem obigen Verfahren wäre noch folgendes anzuführen:

(a) Die N-Acyl-substituierten Verbindungen der Erfindung in welchen R Haloalkyl darstellt können durch direkte Acylierung eines in Stellung 5 substituierten Oxazolidin mit Säurechlorid in Gegenwart von einem Wasserstoffchlorid Akzeptor wie Triäthylamin oder einer anorganischen Base wie Natriumhydroxyd hergestellt werden.

(b) Die Thiocarbamyl in 3-Stellung substituierten Verbindungen der Erfindung in welchen R Alkylthio ist können durch direkte Alkylthioausbildung eines in 5-Stellung substituierten Oxazolidins mit Alkylchlorthioformat in Gegenwart eines Säurechloridakzeptors hergestellt werden.

(c) Die p-Toluol-sulfonylcarbamyl in 3-Stellung substituierten Verbindungen der Erfindung in welchen R p-Toluolsulfonyl darstellt können durch direkte Carbamylierung eines in 5-Stellung substituierten Oxazolidins mit p-Toluolsulfonylisocyanat hergestellt werden.

Die obigen Reaktionen werden in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels, z.B. Benzol, durchgeführt. Das Lösungsmittel wird normalerweise eingesetzt um die Reaktion sowie die Aufarbeitung des Produktes zu erleichtern. In einigen Fällen wurde ein Katalysator eingesetzt, wie dies aus der Literatur bekannt ist. In einigen Fällen war kein Katalysator nötig. Die Reaktionstemperaturen können dabei von -10 bis etwa 90°C schwanken. Die Reaktionen können bei atmosphären, subatmosphären oder überatmosphären Druck durchgeführt werden.

Im Normalfalle werden jedoch die Reaktionen bei atmosphärem Druck durchgeführt. Die Reaktionszeit hängt, natürlich, von den Reaktionsmitteln und der Reaktionstemperatur ab. Die Reaktionszeit liegt im allgemeinen bei etwa 0,25 bis 24 Stunden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt durch Filtrierung, Extraktion und Trocknung aufgearbeitet. Das Produkt kann weiter durch Triturierung mit Hexan oder Umkristallisierung aus einem geeigneten Lösungsmittel weiter gereinigt werden. In den meisten Fällen wurde die Struktur durch analytische Verfahren wie IR-Spektroskopie, NMR oder Massenspektroskopie bestätigt.

Bei der Herstellung der Oxazolidin Zwischenprodukte wurde gefunden, dass es nicht notwendig war diese Verbindungen vor der weiteren Verwendung zu isolieren und zu reinigen. Das Volumen der Oxazolidinlösung wurde so eingestellt dass eine 25 % Gewicht auf Volumenlösung (4 ml - 1 g) erhalten wurde und Aliquote wurden für nachfolgende Reaktionen eingesetzt.

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird Bezug genommen auf die nachfolgenden Beispiele:

Ausführungsbeispiel

Herstellung der Verbindungen A

Herstellung der Zwischenprodukte:

1-Amino-3-phenoxy-isopropanol

100 g 3-Phenoxy-1,2-epoxypropan wurden tropfenweise unter Rühren in einen Liter wässrigen 28 %igen Ammoniak, welcher über Nacht in einem Kühlschrank auf 0°C abgekühlt wurde, gegeben. Während dem Zusatz über zwei Stunden wurde ein feiner Niederschlag erhalten. Beim Stehen über Nacht bildete dieser Niederschlag eine Schicht auf der Oberfläche der Mischung. Der Niederschlag wurde in Methylenchlorid aufgenommen, über

Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. 48 g eines Materials mit einem Schmelzpunkt von 69-75°C wurden erhalten. Ein kleiner Teil wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert und wies danach einen Schmelzpunkt von 79-82°C auf. Die Struktur der Verbindung wurde durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt.

Herstellung des Zwischenproduktes:

1,2-Dimethyl-S-phenoxy-methyl-oxazolidin

30 g 1-Amino-3-phenoxyisopropanol und 15 g Aceton wurden in 150 ml Benzol zusammengegeben und auf einem modifizierten Dean-Stark Apparat rückflusiert. Nachdem etwa 4 ml azeotrop abgeführt worden waren wurde die Mischung abgekühlt und das Volumen der Mischung auf 65,2 ml eingestellt wodurch eine 25 %ige Gewicht/Volumenlösung (4 ml ist 1 g) erhalten wurde. Ein Muster wurde eingedampft wobei die erwünschte Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,5150 erhalten wurde. Die Struktur konnte durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt werden. Aliquote dieser Mischung wurden für nachfolgende Reaktionen eingesetzt.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung und ihre Herstellung gehen aus den folgenden Beispielen hervor. Im Anschluss auf die Beispiele zur Herstellung der Verbindungen ist eine Tabelle der Verbindungen angeführt welche durch das beschriebene Verfahren hergestellt werden können. Die Verbindungen in der Tabelle wurden durch Nummern gekennzeichnet welche auch in der nachfolgenden Beschreibung Verwendung finden.

Beispiel I

Herstellung von 2,2-Dimethyl-N-trichloracetyl-5-phenoxy-methyl oxazolidin

Zu 24,8 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen lösung 2,2-Dimethyl-5-phenoxy-methyl-oxazolidin in 50 ml Benzol wurden 5,5 g Trichloracetylchlorid gegeben. 3,1 g Trimethylamin wurden dieser

Lösung tropfenweise unter Abkühlung zugesetzt. Nach der Aufarbeitung mit Wasser, Trocknung und der Entfernung von Benzol im Vakuum wurden 8,1 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,5272 erhalten. Die Struktur der Verbindung konnte analytisch bestätigt werden.

Beispiel II

Herstellung von 2,2-Dimethyl-N-2,3-dibrompropionyl-5-phenoxy-methyl-oxazolidin

Wie in Beispiel I beschrieben wurden zu 20,7 ml einer 25 %igen Gewichts/Volumenlösung von 2,2-Dimethyl-5-phenoxy-methyl-oxazolidin in 50 ml Benzol und 6,6 g 2,3-Dibrompropionalchlorid mit 2,6 g Triäthylamin versetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 4,3 g des erwünschten Produktes mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,5423 erhalten. Durch analytischen Daten konnte die Struktur bestätigt werden.

Beispiel III

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-(p-Toluol-sulfonyl-carbamyl)-5-phenoxy-methyl-oxazolidin

Zu 20,7 ml 2,2-Dimethyl-5-phenoxy-methyl-oxazolidin, 25 %ig Gewicht /Volumen, in 50 ml Benzol wurden 419 g p-Toluol-sulfonyl-isocyanat gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel, Benzol, am Vakuum entfernt. 12,8 g der erwünschten Verbindung wurden als Glas erhalten. Durch analytische Daten konnte die Struktur bestätigt werden.

Herstellung der Verbindungen B

Herstellung der Zwischenprodukte:

1-Chlor-3-äthylthio-2-propanol

65,2 g Äthylmercaptan wurden tropfenweise unter Rührung

zu 92,5 g Epichlorhydrin und 2 g Zinnchlorid in 500 l Dioxan gegeben. Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt und die Wärmehülle weggenommen worauf die Mischung während einer 3/4 Stunde bei 35-40°C verblieb. Die Mischung wurde alsdann während 1 1/2 Stunden auf 40°C und alsdann zum Rückfluss erwärmt wobei die Temperatur auf 105°C aufstieg. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurden 103 g des Produktes mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4862 erhalten. Durch IR und NMR Spektroskopie wurde die Struktur des Produktes bestätigt.

Herstellung des Zwischenproduktes:

3-Äthyl-1,2-epoxypropyl-sulfid

127 g 1-Chlor-3-äthylthio-2-propanol wurden tropfenweise unter starkem Rühren zu 82 g zerpulvertem NaOH in 500 ml Diäthyläther gegeben. Die Temperatur wurde unterhalb 30°C auf einem Wasserbad gehalten. Der Zusatz dauerte 40 Minuten. Das Produkt wurde filtriert und der Äther entfernt wobei 80,8 g des Produktes mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4567 erhalten wurden. Die Struktur wurde durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt. Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Herstellung des Zwischenproduktes:

2-Hydroxy-3-aminopropyl-äthyl-sulfid

87,8 g 3-Äthyl-1,2-epoxypropylsulfid wurden tropfenweise unter Rühren zu 1 Liter wässriger 28 %iger Ammoniaklösung, welche über Nacht auf 0°C in einem Kühlschrank abgekühlt worden war und auf einem Eisbad gehalten wurde, gegeben. Der Epoxydzusatz dauerte 45 Minuten worauf die Reaktionsmischung zu Raumtemperatur erwärmt wurde und über Nacht in einer Hotte verblieb. Wasser und Ammoniak wurden unter Vakuum abgedampft und der ölige Rückstand destilliert wobei 59,1 g der erwünschten Verbindung mit einem Siedepunkt von 101 bis 105°C, bei 1,5-2 mm Hg und einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4910 erhalten wurden. Die Struktur wurde durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt.

Bei der Herstellung der Oxazolidinzwischenprodukte wurde festgestellt, dass es nicht notwendig war diese zu isolieren und zu reinigen bevor sie weiterverwendet wurden. Das Volumen der Oxazolidinlösung wurde so eingestellt dass eine 25 %ige Gewicht/Volumen Lösung (4 ml = 1 g) erhalten wurde und Aliquote wurden für nachfolgende Reaktionen eingesetzt. Sowohl die 5-Oxymethyl als auch 5-Thiomethyl substituierten Oxazolidine können durch ähnliche Reaktionen hergestellt werden.

Herstellung des Zwischenproduktes:

1-Amino-3-isopropoxy isopropanol

63 g 3-Isopropoxy-1,2-epoxypropan wurden tropfenweise zu einem Liter 28 %igen wässrigen Ammoniak gegeben welcher auf 0°C abgekühlt und über Nacht in einem Eisschrank aufbewahrt worden war. Die Lösung wurde alsdann auf Raumtemperatur gebracht und in einem leicht verschlossenen Behälter während 5 Tagen in einer Hotte aufbewahrt. Wasser und Ammoniak wurden unter Vakuum entfernt und der ölige Rückstand destilliert wobei 38 g der erwünschten Verbindung mit einem Siedepunkt von 77,5°C bei 0,5 mm Hg und einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4200 erhalten wurden. Die Struktur wurde durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt.

Herstellung des Zwischenproduktes:

2,2-Dimethyl-5-isopropoxymethyl-oxazolidin

26,6 g 1-Amino-3-isopropoxy-isopropanol und 12 g Aceton wurden zu 150 ml Benzol gegeben und in einer modifizierten Dean-Stark Anlage unter Rückfluss erwärmt. Nachdem etwa 4 ml Wasser azeotrop entfernt worden waren wurden weitere 20 ml Benzol abgedampft und die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Volumen wurde auf 138,4 ml mit Benzol eingestellt wobei eine 25 %ige Gewicht/Volumenlösung der erwünschten Verbindung erhalten wurde. Aliquote dieser Lösung wurden zur Herstellung verschiedener Verbindungen eingesetzt.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung und ihre Her-

stellung sind näher in den folgenden Beispielen erläutert. Im Anschluss an die Beispiele ist eine Tabelle der Verbindungen welche gemäss diesen Verfahren hergestellt werden können angeführt. Die Verbindungen wurden mit Zahlen gekennzeichnet welche auch in der nachfolgenden Beschreibung Verwendung finden.

Beispiel I

Herstellung von 2,2-Dimethyl-N-trichloracetyl-5-isopropoxymethyl-oxazolidin

Zu 20,8 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung von 2,2-Dimethyl-5-isopropoxymethyl-oxazolidin in 50 ml Benzol wurden 5,5 g Trichloracetylchlorid gegeben. Diese Lösung wurde tropfenweise unter Kühlung mit 3,1 g Trimethylamin versetzt. Nach einer Waschung mit Wasser, Trocknung und Entfernung des Benzols im Vakuum wurden 8,1 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4603 erhalten. Die Struktur wurde durch analytische Daten bestätigt.

Beispiel II

Herstellung von 2,2-Dimethyl-N-dichloracetyl-5-isopropoxymethyl-oxazolidin

Gemäss Beispiel I wurden 27,7 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung 2,2-Dimethyl-5-isopropoxymethyl-oxazolidin in 50 ml Benzol und 4,9 g Dichloracetylchlorid mit 4,1 g Triäthylamin versetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 8,9 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4564 erhalten. Durch analytische Daten wurde die Struktur bestätigt.

Beispiel III

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-(p-toluol-sulfonyl-carbamyl)

5-isopropoxymethyl-oxazolidin

20,8 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung 2,2-Dimethyl-5-isopropoxymethyl-oxazolidin in 50 ml Benzol wurden mit 5,9 g p-Toluol-sulfonyl-isocyanat versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel, Benzol, am Vakuum entfernt. 12,8 g der erwünschten Verbindung, einem Glas, wurden erhalten. Die Struktur konnte durch analytische Daten bestätigt werden.

Beispiel IV

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-(2,3-dibrompropionyl)-5-methoxymethyl-oxazolidin

11,6 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung, 2,2-Dimethyl-5-methoxymethyl-oxazolidin in 50 ml Benzol und 5,0 g 2,3-Dibrompropionyl-chlorid wurden tropfenweise mit 2,1 g Triäthylamin versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum eingedampft. 2,7 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4887 wurden erhalten. Durch analytische Daten konnte die Struktur bestätigt werden.

Beispiel V

Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-dichloracetyl-5-allyloxymethyl-oxazolidin

Eine Reaktionsmischung aus 34,2 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung von 2,2-Dimethyl-5-allyloxymethyl-oxazolidin in 100 ml Benzol und 4 g 50 %iger Natriumhydroxidlösung wurden tropfenweise mit 7,4 g Dichloracetylchlorid versetzt. Während dem Zusatz des Chlorides wurde die Mischung auf einem Eisbad abgekühlt und stark gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, abgetrennt, getrocknet und das organische Lösungsmittel am Vakuum entfernt. 10,0 g der er-

wünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4705 wurden erhalten. Durch analytische Daten konnte die Struktur bestätigt werden.

Beispiel VI (a-c)

(a) Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-chloracetyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin

21 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung von 2,2-Dimethyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin in 25 ml Benzol wurden tropfenweise mit 3,4 g Chloracetylchlorid versetzt. Unter Kühlung auf einem Eisbad und unter starker Rührung wurde die erhaltene Mischung mit 3,1 g Triäthylamin tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde während einer weiteren Stunde gerührt. Hierauf wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, abgetrennt, getrocknet und das organische Lösungsmittel am Vakuum entfernt. 6,2 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4942 wurden erhalten. Die Struktur der Verbindung wurde durch IR Spektroskopie bestätigt.

(b) Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-äthylthiocarbamyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin

19,3 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung 2,2-Dimethyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin in 25 ml Benzol wurden mit 2,9 g Triäthylamin und 3,4 g Äthylchlorthiolformat wie für (a) beschrieben versetzt. Die Aufarbeitung war auch ähnlich der von (a). 7,1 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4940 wurden erhalten. Die Struktur der Formel wurde durch IR Spektroskopie bestätigt.

(c) Herstellung von 2,2-Dimethyl-3-dichloracetyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin

52,5 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung 2,2-Dimethyl-

5-Äthylthiomethyl-oxazolidin in 100 ml Benzol wurde mit 6,5 g einer 50 %igen Natriumhydroxydlösung (10 % Überschuss) versetzt und die erhaltene Mischung mit 12,1 g Dichloracetylchlorid tropfenweise versetzt. Während dem tropfenweisen Zusatz wurde die Reaktionsmischung auf einem Eisbad abgekühlt und stark gerührt. Die Temperatur wurde unterhalb 10°C während dieses Zusatzes gehalten und alsdann während 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie weiter oben unter (a) beschrieben. 15,3 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4980 wurden erhalten.

Herstellungen der Verbindungen C

Herstellung des Zwischenproduktes:

1-Chlor-3-äthylthio-2-propanol

65,2 g Äthylmercaptan wurden tropfenweise unter Rührung zu 92,5 Epichlorhydrin und 2 g Zinnchlorid in 500 ml Dioxan gegeben. Die Mischung wurde auf 40°C erwärmt, die Wärmequelle wurde entfernt wobei die Mischung während einer 3/4 Stunde bei 35-40°C verblieb. Die Mischung wurde alsdann während 1 1/2 Stunden auf 40°C und alsdann zum Rückfluss erwärmt wobei die Temperatur auf 105°C kam. Die Ausbeute betrug 103 g, der Brechungsindex n_D^{30} 1,4862. Das Produkt wurde nicht weiter gereinigt. Die Struktur wurde durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt.

Herstellung des Zwischenproduktes:

3-Äthyl-1,2-epoxypropylsulfid

127,0 g 1-Chlor-3-äthylthio-2-propanol wurden tropfenweise unter starker Rührung zu 82 g zerpulvertem NaOH in 500 ml Diäthyläther gegeben. Die Temperatur wurde auf einem Wasserbad unterhalb 30°C gehalten und der Zusatz dauerte 40 Minuten. Das Produkt wurde filtriert, der Äther abgedampft wobei 80,8 g des Produktes mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4567 erhalten wurden. Die Struktur wurde durch IR und NMR Spektroskopie

bestätigt. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung für nachfolgende Reaktionen eingesetzt.

Herstellung des Zwischenproduktes:

2-Hydroxy-3-aminopropyl-äthylsulfid

87,8 g 3-Äthyl-1,2-epoxypropylsulfid wurden tropfenweise unter Rührung zu einem Liter wässriger, 28 %iger Ammoniaklösung, welche auf 0°C abgekühlt und über Nacht in einem Eisschrank aufbewahrt worden war, und welches auf einem Eisbad gehalten wurde, gegeben. Der Epoxydzusatz dauerte 45 Minuten worauf die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht stehen gelassen wurde. Wasser und Ammoniak wurden am Vakuum abgedampft und der ölige Rückstand destilliert wobei 59,1 g der erwünschten Verbindung mit einem Siedepunkt von 101-105°C bei 1,4-2 mm Hg und einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4910 erhalten wurden. Die Struktur wurde durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt. Bei der Herstellung der Oxazolidinzwischenprodukte wurde gefunden dass es nicht notwendig ist diese zu isolieren und zu reinigen bevor sie weiter verwendet werden. Das Volumen der Oxazolidinlösungen wurde so eingestellt dass eine 25 %ige Gewicht/Volumen Lösung (4 ml = 1g) erhalten wurde und Aliquote wurden für die nachfolgenden Reaktionen eingesetzt. Sowohl die 5-Oxymethyl als auch die 5-Thiomethyl substituierten Oxazolidine können durch ähnliche Reaktionen hergestellt werden.

Herstellung des Zwischenproduktes:

1-Amino-3-isopropoxy-isopropanol

63 g 3-Isopropoxy-1,2-epoxy-propan wurden tropfenweise unter Rührung zu 1 Liter 28 %igem wässrigem Ammoniak, welcher auf 0°C abgekühlt und über Nacht in einem Eisschrank aufbewahrt worden war, gegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und in einem leicht verschlossenem Behälter während 5 Tagen in einer Hotte aufbewahrt. Wasser und Ammoniak wurden am Vakuum abgedampft und der ölige Rückstand destilliert wobei 38 g der erwünschten Verbindung mit einem Siedepunkt von 77,5°C

bei 0,5 mm Hg und einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4200 erhalten wurden. Die Struktur wurde durch IR und NMR Spektroskopie bestätigt.

Herstellung des Zwischenproduktes:

2-p-Chlorphenyl-5-methoxymethyl-oxazolidin

12,6 g 1-Amino-3-methoxy-2-propanol und 16,9 g p-Chlorbenzaldehyd wurden in 150 ml Benzol vermischt und auf Rückfluss in einer modifizierten Dean-Stark Anlage erwärmt bis etwa 2,5 ml Wasser azeotrop entfernt worden waren. Zusätzliche 50 ml Benzol wurden abdestilliert und die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Volumen der Mischung wurde auf 109,2 ml eingestellt so dass eine 25 %ige Gewicht/Volumen Lösung erhalten wurde. Aliquote dieser Lösung wurden für nachfolgende Reaktionen eingesetzt.

Herstellung des Zwischenproduktes:

2-Phenyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin

13,5 g 2-Hydroxy-3-Aminopropyläthylsulfid und 10,6 g Benzaldehyd wurden in 100 ml Benzol vermischt und in einer modifizierten Dean-Stark Anlage zum Rückfluss erwärmt bis etwa 2 ml Wasser azeotrop entfernt worden waren. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Volumen auf 89,2 ml (4 ml = 1 g) eingestellt. Aliquote dieser Mischung wurde für die nachfolgenden Reaktionen verwendet.

Im Anschluss an die nachfolgenden Beispiele zur Herstellung der Verbindungen der Erfindung ist eine Tabelle aufgeführt welche Verbindungen aufzählt welche gemäss den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Verfahren hergestellt werden können. Die Verbindungen wurden mit Zahlen gekennzeichnet welche auch in der nachfolgenden Beschreibung Verwendung finden.

Beispiel I

Herstellung von 2-p-Chlorphenyl-2(2,3-dibrompropionyl)5-methoxy-

methyl-oxazolidin

20,8 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung p-Chlorphenyl-5-methoxymethyl-oxazolidin in 50 ml Benzol wurden mit 5 g 2,3-Dibrompropionylchlorid versetzt. Zu dieser Lösung wurden 1,6 g 50%iger Natriumhydroxydlösung gegeben. Nach Waschung mit Wasser, Trocknung und Entfernung von Benzol unter Vakuum wurden 4,8 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,5478 erhalten. Durch analytische Daten konnte die Struktur bestätigt werden.

Beispiel II

Herstellung von 2-p-Chlorphenyl-3(2,3-dibrompropionyl)5-propoxymethyl

Wie in Beispiel I beschrieben wurden 17,9 ml einer 25 % igen Gewicht/Volumen Lösung 2-p-Chlorphenyl-oxazolidin in 50 ml Benzol und 4,4 g 2,3-Dibrompropionylchlorid mit 1,4 g 50 %igem Natriumhydroxyd versetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 6,4 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,5310 erhalten. Durch analytische Daten wurden die Struktur bestätigt.

Beispiel III

Herstellung von 2-p-Chlorphenyl-3(3-carbomethoxypropionyl) 5-propoxymethyl-oxazolidin

25,6 ml einer 25 %igen Gewicht/Volumen Lösung 2-p-Chlorphenyl-5-propoxymethyl-oxazolidin in 50 ml Benzol wurden mit 3,8 g 3-Carbomethoxypropionylchlorid versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wurden 2 g 50 %iger Natriumhydroxydlösung gegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel, Benzol, am Vakuum entfernt. 6,0 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4975 wurden erhalten. Die Struktur konnte durch analytische Daten bestätigt werden.

Beispiel IV

Herstellung von 2-Phenyl-2(3-carbomethoxypropionyl)5-methoxymethyl-oxazolidin

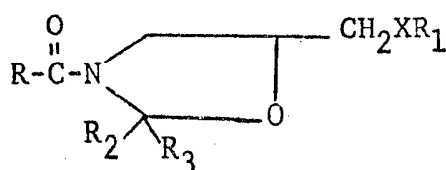
19,3 ml einer 25%igen Gewicht/Volumenlösung. 2-Phenyl-5-methoxymethyloxazolidin in 50 ml Benzol und 3,8 g 3-Carbomethoxypropionylchlorid wurden mit 2,0 g 50 %iger Natriumhydroxydlösung versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, abgetrennt, getrocknet und das organische Lösungsmittel am Vakuum entfernt. 6,8 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,4913 wurden erhalten. Durch analytische Daten konnte die Struktur bestätigt werden.

Beispiel V

Herstellung von 2-Phenyl-3-chloracetyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin

10,1 ml einer 25%igen Gewicht/Volumen Lösung 2-Phenyl-5-äthylthiomethyl-oxazolidin in 25 ml Benzol wurden tropfenweise mit Chloracetylchlorid und alsdann mit 2,5 g Triäthylamin tropfenweise versetzt. Während dem Zusatz des Chlorides und des Triäthylamins wurde die Mischung unter starker Rührung auf einem Eisbad gehalten. Als dann wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit Wasser gewaschen, abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. 6,0 g der erwünschten Verbindung mit einem Brechungsindex n_D^{30} von 1,5410 wurden erhalten.

TABELLE I

Verbindungen A

<u>Verbindungs-</u> <u>nummer</u>	<u>R</u>	<u>XR₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	Physikalische Konstante <u>n_D³⁰</u>
1	Cl ₃ C-	Phenoxy	CH ₃	CH ₃	1.5272
2	Cl ₂ CH-	Phenoxy	CH ₃	CH ₃	1.5203
3	ClCH ₂ -	Phenoxy	CH ₃	CH ₃	1.5198
4	CH ₃ CHBrCHBr-	Phenoxy	CH ₃	CH ₃	1.5423
5	p-CH ₃ ØSO ₂ NH-	Phenoxy	CH ₃	CH ₃	(Glas.)

Verbindungen B

6	CCl ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	1.4603
7	CHCl ₂	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	1.4564
8	CH ₂ Cl	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	1.4488
9	CH ₃ CHBrCHBr	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	1.4722
10	CH ₃ ØSO ₂ NH	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	(Glas.)
11	CHCl ₂	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	1.4730
12	CH ₂ BrCHBr	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	1.4887
13	C ₃ H ₇ S	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	1.4620
14	CHCl ₂	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	1.4610
15	CH ₂ BrCH ₂	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	1.4620
16	CH ₂ BrCHBr	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	1.4998

TABELLE I

Verbindungs- nummer	R	XR_1	R_2	Physikalische Konstante	
				R_3	n_D^{30}
17	CHCl_2	$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	CH_3	1.4705
18	CH_2BrCHBr	$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	CH_3	1.4934
19	CH_2BrCH_2	$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	CH_3	1.4764
20	CH_2ClCH_2	$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	CH_3	1.4602
21	CH_3CHCl	$\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	CH_3	1.4562
22	CHCl_2	OC_3H_7	CH_3	CH_3	1.4560
23	CH_2BrCHBr	OC_3H_7	CH_3	CH_3	1.4795
24	CH_2BrCH_2	OC_3H_7	CH_3	CH_3	1.4612
25	CH_2ClCH_2	OC_3H_7	CH_3	CH_3	1.4470
26	CHCl_2	OC_4H_9	CH_3	CH_3	1.4557
27	CH_2BrCHBr	OC_4H_9	CH_3	CH_3	1.4788
28	CH_2BrCH_2	OC_4H_9	CH_3	CH_3	1.4583
29	CH_2ClCH_2	OC_4H_9	CH_3	CH_3	1.4462
30	CH_3CHCl	OC_4H_9	CH_3	CH_3	1.4420
31	$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_3$	OCH_3	CH_3	CH_3	1.4588
32	CH_2ClCHBr	OCH_3	CH_3	CH_3	1.4808
33	CH_2ClCHBr	$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	CH_3	CH_3	1.4692
34	CHCl_2	OC_5H_{11}	CH_3	CH_3	1.4508
35	CH_2BrCHBr	OC_5H_{11}	CH_3	CH_3	1.4773
36	CH_2BrCH_2	OC_5H_{11}	CH_3	CH_3	1.4568

TABELLE I

Verbindungs- nummer	R	XR ₁	R ₂	Physikalische Konstante R ₃ n_D^{30}
37	CH ₂ Cl	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4942
38	CH ₂ BrCHBr	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.5142
39	CH ₂ BrCH ₂	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4973
40	CH ₂ ClCH ₂	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4862
41	C ₂ H ₅ S	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4940
42	CHCl ₂	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4980
43	CH ₂ Cl(CH ₂) ₃	OCH ₃	CH ₃	CH ₃ 1.4545
44	CH ₂ Cl(CH ₂) ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4509
45	CH ₂ Cl(CH ₂) ₃	OC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃ 1.4463
46	CH ₂ Cl(CH ₂) ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ 1.4476
47	CH ₂ Cl(CH ₂) ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃ 1.4586
48	CH ₂ Cl(CH ₂) ₃	OC ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃ 1.4500
49	C ₅ H ₁₁ CHBrCHBr	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4682
50	C ₅ H ₁₁ CHBrCHBr	SC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ 1.4942
51	C ₃ H ₇ CHBr	OC ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃ 1.4563

Verbindungen C

52	CHCl ₂	OCH ₃	p-Cl Phenyl H	1.5530
53	CH ₂ BrCHBr	OCH ₃	p-Cl Phenyl H	1.5478
54	CH ₂ BrCH ₂	OCH ₃	p-Cl Phenyl H	1.5341
55	CH ₂ ClCH ₂	OCH ₃	p-Cl Phenyl H	1.5248

TABELLE I

Verbindungs- nummer	R	XR_1	R_2	R_3	Physikalische Konstante
					n_D^{30}
56	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$	OCH_3	p-Cl Phenyl	H	1.5094
57	CHCl_2	OC_3H_7	p-Cl Phenyl	H	1.5171
58	CH_2BrCHBr	OC_3H_7	p-Cl Phenyl	H	1.5310
59	CH_2BrCH_2	OC_3H_7	p-Cl Phenyl	H	1.5195
60	CH_2ClCH_2	OC_3H_7	p-Cl Phenyl	H	1.5088
61	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$	OC_3H_7	p-Cl Phenyl	H	1.4975
62	CHCl_2	OCH_3	Phenyl	H	1.5230
63	CH_2ClCH_2	OCH_3	Phenyl	H	1.5130
64	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$	OCH_3	Phenyl	H	1.4913
65	CH_3CHCl	OCH_3	Phenyl	H	1.5075
66	CHCl_2	OC_3H_7	Phenyl	H	1.5065
67	CH_2BrCH_2	OC_3H_7	Phenyl	H	1.5090
68	CH_2ClCH_2	OC_3H_7	Phenyl	H	1.5010
69	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$	OC_3H_7	Phenyl	H	1.4868
70	CH_3CHCl	OC_3H_7	Phenyl	H	1.4979
71	CHCl_2	OCH_3	p-Br Phenyl	H	1.5363
72	CH_2BrCHBr	OC_3H_7	p-Br Phenyl	H	1.5390
73	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$	OC_3H_7	p-Br Phenyl	H	1.5032
74	CHCl_2	OC_5H_{11}	Phenyl	H	1.4960
75	CH_2BrCHBr	OC_5H_{11}	Phenyl	H	1.5123

TABELLE I

Verbindungs- nummer	R	XR ₁	R ₂	R ₃	Physikalische Konstante n _D ³⁰
76	CH ₃ OC(O)CH ₂ CH ₂	OC ₅ H ₁₁	Phenyl	H	1,4940
77	CH ₂ Cl	SC ₂ H ₅	Phenyl	H	1,5410
78	CH ₂ BrCHBr	SC ₂ H ₅	Phenyl	H	1,5580
79	CH ₂ BrCH ₂	SC ₂ H ₅	Phenyl	H	1,5461

Das Unkrautvertilgungsmittel welches in den Zusammensetzungen der Erfindung eingesetzt wird ist ein aktives Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmittel des allgemeinen Typs. Das heisst, es reiht sich in eine Klasse von unkrautvertilgenden Verbindungen ein welche mit Bezug auf ein grosses Spektrum von Pflanzenspezies aktiv sind ohne dabei mit Bezug auf erwünschte oder unerwünschte Pflanzenspezies spezifisch selektiv zu sein. Das Verfahren zur Kontrolle der Vegetation umfasst das Aufbringen einer wirkungsvollen Menge des Unkrautvertilgungsmittels auf den Ort oder die Pflanzen an welchen eine Kontrolle erwünscht ist. Die Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzungen der Erfindung weisen das aktive Unkrautvertilgungsmittel ausgewählt aus den Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmitteln wie z.B. S-Äthyl-dipropyl-thiolcarbammat, S-Äthyl-diisobutyl-thiolcarbammat, S-Propyl-di-n-propyl-thiolcarbammat, S-Äthyl-cyclohexyl-äthyl-thiolcarbammat, S-Äthyl-hexahydro-1H-azepin-1-carbothioat, 2,3,3-Trichlorallyl-N,N-diispropylthiolcarbammat, S-Isopropyl-1-(5-äthyl-3-methyl-piperidin)-carbothioat und S-4-Chlorbenzyl-diäthyl-thiolcarbammat sowie das Gegenmittel auf.

Gemäss einer Ausführungsform der Erfindung besteht das Unkrautvertilgungsmittel aus einem oder mehreren Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmitteln und dem Gegenmittel gemäss der vorliegenden Erfindung. Das Gegenmittel wird in einer wirkungsvollen Menge eingesetzt so dass die Zusammensetzung selektiv wird und die phytotoxische Wirkung des Unkrautvertilgungsmittels mit Bezug auf erwünschte Ertragspflanzen verringert wird, ohne dass dabei

die Phytotoxizität mit Bezug auf unerwünschte Vegetation verloren geht. Dies erlaubt den Boden mit den Unkrautvertilgungsmitteln zu behandeln und trotzdem erwünschte Ertragspflanzen, welche in der Vergangenheit von den Unkrautvertilgungsmitteln angegriffen wurden, in diesen Boden einzupflanzen. Auch können die Samen der Ertragspflanzen mit den Zusammensetzungen der Erfindung behandelt werden.

Unter dem Ausdruck Unkrautvertilgungsmittel wird gemäss der vorliegenden Erfindung eine Verbindung verstanden welche das Wachstum der Pflanze oder Vegetation modifiziert oder kontrolliert. Ein solcher kontrollierender oder modifizierender Effekt ist eine Abweichung natürlichen Wachstums wie z.B. Absterben, Verkümmern, Entblätterung, Austrocknung, Regulierung, Stimmulierung, und ähnliche. Unter dem Ausdruck Pflanzen werden keimende Samen, aufspriessende Saatlinge, vorherrschende Vegetation inklusive der Wurzeln und der über dem Boden liegenden Teile verstanden.

Feststellung der unkrautvertilgenden Wirkung

Beete zur Einsaat der Ertragspflanzen und der Unkrautspezies wurden mit lehmigen Sandboden gefüllt. Verschiedene Verfahren wurden eingesetzt wie z.B. Einbringen der Zusammensetzung vor der Einsaat (PPI) des Unkrautvertilgungsmittels und des Gegenmittels separat 1) und 2) als Mischung (PPI-TM). Die Zusammensetzung wurde in den Boden eingearbeitet worauf die Samen der Ertragspflanzen und der Unkrautspezies eingesät wurden; Einbringen in die Furche (IF) durch Behandlung der Samen und des Bodens in welchem das Unkrautvertilgungsmittel vorher eingearbeitet worden war und Behandlung der Samen der Ertragspflanzen (ST) mit dem Gegenmittel vor der Einsaat in den mit Unkrautvertilgungsmittel behandelten Boden; Aufbringen auf die Oberfläche des Bodens vor dem Aufspriessen der Pflanzen (1) als getrennte Aufbringung (PES) von Unkrautvertilgungsmitteln und Gegenmitteln und (2) als Mischung (PES-TM).

Grundlösungen der verschiedenen Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmittel und der Gegenmittel wurden wie folgt hergestellt:

Unkrautvertilgungsmittel

- A. S-Äthyl-di-n-propyl-thiolcarbamat-EPTC - EPTAM[®] 6E -
 4133 mg gelöst in 800 ml Wasser so dass ein Aufbringen von 5 ml auf den Boden im Beet einer Aufbringung von 5,6 kg pro ha entsprach oder 3744 mg gelöst in 600 ml Wasser so dass ein Aufbringen von 5 ml einem Verhältnis von 6,72 kg/ha entsprach.
- B. S-Isopropyl-1-(5-äthyl-2-methyl-piperidin)-carbothioat (R-12001) technisch, verschiedene Grundlösungen wurden hergestellt für das Äquivalentverhältnis eines Aufbringens von 5 ml war.
 120 mg/150 ml Azeton; 5 ml = 1,12 kg/ha PPI
 176 mg/150 ml Azeton; 5 ml = 1,68 kg/ha PPI
 117 mg/175 ml Azeton; 5 ml = 2,24 kg/ha PPI
 975 mg/250 ml Azeton; 5 ml = 5,60 kg/ha PPI
 585 mg/125 ml Azeton; 5 ml = 6,72 kg/ha PPI
- C. S-Äthyl-di-isobutyl-thiolcarbamat - SUTAN[®] 6E oder S-Äthyl-cyclohexyl-äthyl-thiolcarbamat - RONEET[®] 6E -
 390 mg gelöst in 125 ml Wasser so dass ein Aufbringen von 5 ml Wasser einem Verhältnis von 3,36 kg/ha entsprach; oder 1456 mg gelöst in 350 ml Wasser so dass ein Aufbringen von 5 ml einem Verhältnis von 4,48 kg/ha entsprach.
- D. S-Äthyl-hexahydro-1H-Azepin-1-carbothioat ORDRAM[®] 8E
 - 164 mg gelöst in 75 ml Wasser so dass ein Aufbringen von 5 ml einem Verhältnis von 2,24 kg/ha entsprach.
- E. S-Propyl-di-n-propyl-thiolcarbamat - VERNAM[®] - 6E (80 %);
 verschiedene Grundlösungen wurden wie oben angegeben hergestellt wo auch die Verhältnisse für ein Aufbringen von

5 ml angegeben wurden.

122 mg/125 ml H₂O; 5 ml = 1,12 kg/ha PPI
183 mg/150 ml H₂O; 5 ml = 1,40 kg/ha PPI
975 mg/250 ml H₂O; 5 ml = 4,48 kg/ha PPI
2632 mg/450 ml H₂O; 5 ml = 6,72 kg/ha PPI
3412 mg/500 ml H₂O; 5 ml = 7,84 kg/ha PPI

Gegenmittel

- F. Für eine jede zu untersuchende Verbindung für die Behandlung der Samen wurden 250 mg Gegenmittel in 2,5 ml Azeton welchem 1 % Tween 20[®] (Polyoxyäthylen-sorbitan monolaurat) zugesetzt worden war, ^{gelöst} so dass eine Behandlung von 10 g Samen mit 0,5 ml Lösung einem Verhältnis von 0,5 Gewichtsprozent entsprach.
- G. Für die Behandlung in der Furche wurde eine jede zu untersuchende Verbindung in einer Menge von 95 mg in 15 ml Aceton gelöst welchem 1 % Tween 20[®] zugesetzt worden war so dass ein Aufbringen von 1,5 ml auf die Samen und den Boden in der Furche in einer Hälfte des Beetes einem Verhältnis von 5,6 kg pro ha entsprach. Für ein Verhältnis von 1,12 kg/ha wurden 0,3 ml eingesetzt.
- H. Für eine jede zu untersuchende Verbindung bei der Aufbringung als Mischung vor der Einsaat wurden 50 mg der aktiven Verbindung in 100 ml Aceton welchem 1 % Tween 20[®] zugesetzt worden war, gelöst, so dass bei Verdünnung von 10 ml Grundlösung in 90 ml Aceton ein Aufbringen von 4 ml eines Auftragsverhältnis von 0,056 kg/ha PPI entsprach. Bei Lösung von 39 mg der Grundlösung in 10 ml Aceton entsprach ein Aufbringen von 5 ml einem Verhältnis von 5,60 kg/ha PPI, und ein Aufbringen von 1 ml einem Verhältnis von 1,12 kg/ha PPI bei Auflösung von 16 mg Grundlösung in 20 ml Aceton entsprach ein Aufbringen von 10 ml einem Verhältnis von 2,24 kg/ha PPI und bei einem Auflösen von 16 mg Grund-

lösung in 40 ml Aceton entsprach ein Aufbringen von 5 ml einem Verhältnis von 0,56 kg/ha PPI.

Zur Behandlung in der Furche wurden die obigen Grundlösungen eingesetzt. Zuerst wurde 0,5 l Boden aus jedem Beet entnommen und später zur Bedeckung der Samen nach der Behandlung mit den Grundlösungen verwendet. Vor der Einsaat wurde der Boden geebnet. Die Unkrautvertilgungsmittelgrundlösung wurde auf die separaten Beete aufgebracht und in den Boden vor der Einsaat eingearbeitet wobei ein Auftragsverhältnis von 1,12 kg/ha oder das in der Tabelle angegebene Verhältnis eingesetzt wurde.

Reihen von 0,65 cm Tiefe wurden der Länge nach in ein jedes Bett gezogen und die Samen in die so erhaltenen Furchen eingesät. Nach der Einsaat wurden die Beete in zwei gleich grosse Teile mit Hilfe einer Holzbarriere getrennt und 1,5 ml der Grundlösung des Gegenmittels wurden direkt auf den Samen und den Boden in der offenen Furche in einer Hälfte des Beetes versprüht. Die nicht behandelte Hälfte des Beetes diente dabei als Kontrolle. Auch konnte hier eine Migration des Gegenmittels durch den Boden beobachtet werden. Die Samen wurden alsdann mit dem aus den Beeten entnommenem Boden bedeckt.

Für das Aufbringen in Mischung vor der Einsaat wurden die folgenden Lösungen und Verfahren eingesetzt. 5 ml der Unkrautvertilgungsmittelgrundlösung wurden mit jeweils 5 ml der Grundlösung der zu untersuchenden Gegenmittel vermischt so dass das Auftragsverhältnis von Unkrautvertilgungsmittel 1,12 kg/ha und das Gegenmittel 5,60 kg/ha betrug. Die Mischung wurde alsdann in den Boden eines jeden Beetes eingearbeitet. Bei der Aufbringung vor der Einsaat wurde die Mischung in einem Drehmixer in den Boden eingearbeitet. Andere Grundlösungen und Auftragsverhältnisse wurden wie in der Tabelle angegeben eingesetzt.

Aus diesen Untersuchungen mit verschiedenen Unkrautspezies und Ertragspflanzen ging hervor dass die Zusammensetzungen der Erfindung ihre Wirkung mit Bezug auf Unkrautspezies beibehielten wobei jedoch gleichzeitig die Ertragspflanzen gegenüber von Verletzungen durch das Unkrautvertilgungsmittel geschützt waren. Die Resultate gehen aus den folgenden Tabellen hervor.

Zur Samenbehandlung wurden 10 g Samen in einem geeigneten Behälter mit 0,5 ml des Gegenmittels Lösung H oder anderen Lösungen wie in der Tabelle angegeben behandelt so dass die Samenbehandlung folgenden Verhältnissen entsprach : 0,5 Gewichtsprozent, 0,25 Gewichtsprozent, 0,125 Gewichtsprozent oder 0,1 Gewichtsprozent. Die Behälter mit der zu untersuchenden Verbindung und den Samen wurden so lange geschüttelt bis ein gleichmässiger Überzug auf den Samen erhalten worden war. Die Gegenmittel können hierbei als flüssige Aufschlämmungen als Pulver oder Staub aufgebracht werden. Die behandelten Samen wurden in einem Auftragsverhältnis von 1,12 kg/ha eingebracht.

Alle Beete wurden in ein Gewächshaus gestellt welches bei einer Temperatur zwischen 21 und 32°C gehalten wurde . Der Boden wurde regelmässig bewässert um ein gutes Pflanzenwachstum zu gewährleisten. Der Verletzungsgrad wurde zwei bis vier Wochen nach der Behandlung bestimmt. Individuelle Kontrollbeete welche nur mit dem Unkrautvertilgungsmittel behandelt worden waren wurden zu Vergleichszwecken untersucht. Die Resultate dieser Versuchsreihe gehen aus der Tabelle II hervor.

TABELLE II

Gegenmittelaktivität

Auftragsverfahren:

Samenbehandlung	- ST
Furchebehandlung	- IF

Behandlung vor der Einsaat -PPI

Behandlung vor der Einsaat als Mischung - PPI-TM

Ertragspflanzen

Gerste	- BA (Hordeum vulgare (L.))
Mais	- CN (Zea maize)
Baumwolle	- CT (Gossypium hirsutum)
Sorghumhirse	- MO (Sorghum vulgare)
Reis	- RC (dryza sativa)
Sojabohnen	- SOY (Glycine max)
Weizen	- WH (Triticum aestivum)

Unkrautspezies

Grüner Fennig	- FT (Setaria viridis)
Johnson Gras	- JG (Sorghum halepense)
Erdmandel	- NS (Cyperus esulentus)
Sorghum	- SC (Sorghum bicolor)
Wassergras	- WG (Echinochloa crusgalli)
Flughäfer	- WO (Avena fatua (L.))

$$\text{Resultat} = \frac{\text{Verletzung in \% mit Gegenmittel}}{\text{Verletzung in \% Unkrautverteilungsmittel allein}}$$

Tabelle II
Verbin-
dung Nr.

	Unkrautver- tilgungsmi- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %	
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat Resultat
1	VERNAM	PPI-TM	6,72 + 0,5	SOY 35/60	WG 100/100
					FT 90/90
	VERNAM	PPI-TM	6,72 + 1	SOY 40/60	WG 100/100
					FT 90/90
2	RONEET	IF	4,48 + 5	WH 40/60	FT 80/80
					JG 100/100
	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN 10/70	
	VERNAM	IF	1,12 + 5	RC 50/95	
	R-12001	PPI	6,72 + 1/80	CN 30/50	WG 95/95
					FT 95/95
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN 0/80	WG 100/100
					FT 100/100
3	VERNAM	IF	1,12 + 5	BA 30/50	
	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN 20/70	
4	VERNAM	IF	1,12 + 5	WH 50/70	
	VERNAM	PPI	4,48 + 5	SOY 35/50	WG 100/100
					FT 90/90
5	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY 40/55	

Tabelle II
Verbin-
dung Nr.

Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %	
			Ertrags- pflanze	Unkraut- tat. Resultat vert.
6	VERNAM	IF	CT	40/70
		IF	CN	0/70
	VERNAM	PPI	SOY	30/50
			WG	100/100
			FT	90/90
7	EPTAM	PPI-TM	CN	0/80
			WG	100/100
			FT	100/100
	VERNAM	IF	MO	50/95
		IF	CN	0/70
	ORDRAM	ST	MO	10/70
			WG	90/90
			SC	70/70
	RONEET	ST	MO	10/70
			WG	80/80
			SC	80/80
	EPTAM	PPI-TM	CN	0/80
		PPI-TM	CN	0/80
		ST	MO	50/90
	R-12001		WG	95/95
			SC	95/95
	RONEET	PPI-TM	MO	10/80
			WG	100/100
			FT	100/100

Tabelle II Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %	
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat ver- Resultat
8	VERNAM	IF	3,36 + 2	MO	WG 100/100
					FT 100/100
	RONEET	IF	3,36 + 5	MO	WG 100/100
					FT 100/100
9	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	10/70
				MO	WG 85/85
	R-12001	IF	1,12 + 5		SC 95/95
				WH	40/70
10	VERNAM	IF	6,72 + 5	CT	50/70
				RC	30/95
	R-12001	IF	5,60 + 5	BA	30/50
				CN	30/70
39	VERNAM	IF	6,72 + 5	CT	0/50
					WG 95/95
	R-12001	IF	1,12 + 5		FT 95/95
				WH	40/70
10	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	30/55
				SOY	20/50
	R-12001	IF	4,48 + 1		WG 100/100
				FT	100/100

Tabelle II Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat vert.	Resultat
11	RONEET	IF	4,48 + 5	MO	30/60	ET 80/80 JG 100/100
		VERNAM	IF	1,12 + 5	MO	50/95
	IF		6,75 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/80	WG 100/100 ET 100/100 WG 100/100 FT 100/100
		PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 80/80 SC 100/100 WG 100/100 FT 100/100
	RONEET	IF	4,48 + 5	MO	20/60	
		PPI-TM	3,36 + 1	MO	10/80	WG 100/100 FT 100/100 WG 100/100 FT 100/100
	VERNAM		IF	1,12 + 5	WH	50/75
		IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
		12				

Tabelle II
Verbin-
dung Nr.

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmi- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat vert.
13	VERNAM	PPI	5,72 + 5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
		IF	1,12 + 5	RC	30/95	
		IF	1,12 + 5	MO	10/100	
		IF	1,12 + 5	BA	40/95	
		IF	6,72 + 5	CN	20/85	
14	RONEET	IF	3,36 + 1	MO	40/90	WG 95/95 SC 100/100
		PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
		IF	1,40 + 5	MO	50/100	
		IF	6,72 + 5	CN	0/85	
		IF	3,36 + 5	MO	30/90	WG 95/95 SC 100/100
15	VERNAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
		IF	1,40 + 5	MO	50/100	
		IF	6,72 + 5	CN	0/85	
		IF	3,36 + 5	MO	30/90	WG 95/95 SC 100/100
		IF	5,60 + 0,5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat vert.
16	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	30/95	
17	VERNAM	IF	1,40 + 5	MO	30/100	
		IF	1,40 + 5	BA	30/90	
		IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/95	FT 100/100
	RONEET	PPI	3,36 + 1	MO	10/90	WO 100/100 WG 100/100 SC 100/100
18	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	30/90	
		IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
19	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
		IF	6,72 + 5	SOY	20/50	
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
20	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat vert.
21	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	50/90	
22	VERNAM	IF	1,40 + 5	MO	30/100	
		IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
	RONEET	PPI	3,36 + 2	MO	10/90	WG 100/100 SC 100/100
23	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
		IF	1,40 + 5	WH	60/95	
		IF	1,40 + 5	BA	60/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
24	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100
25	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100 FT 100/100

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % St.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat
26	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100
	RONEET	PPI-TM	3,36 + 5	MO	0/80	WG 85/100 FT 100/100
27	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/80	WG 100/100
	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	60/90	FT 100/100
28	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/80	WG 100/100
	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	60/90	FT 100/100
29	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	60/90	
30	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	60/90	
31	VERNAM	IF	1,40 + 5	MO	50/100	
	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	

Tabelle II
Verbin-
dung Nr.

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %			
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat vert.	Resultat
32	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/70	WG	100/100
	RONEET	PPI-TM	3,36 + 5	MO	40/80	WG	100/100
						FT	100/100
						WG	100/100
						FT	100/100
	VERNAM	IF	1,40 + 5	MO	40/100		
			1,40 + 5	WH	50/100		
			1,40 + 5	BA	20/90		
			6,72 + 5	CN	10/90		
	RONEET	PPI-TM	3,36 + 5	MO	35/80	WG	100/100
EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/70	FT	100/100	
					WG	100/100	
					FT	100/100	
33	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	30/90		
		IF	6,72 + 5	CN	0/90		
	EPTAM	PPI	5,60 + 5	CN	0/70	WG	100/100
	VERNAM	PPI-TM	1,40 + 5	WH	30/80	WG	95/95
						FT	100/100

Tabelle II
Verbin-
dung Nr.

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmittel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % St.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat
34	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	10/90	
	SUTAN	PPI-TM	6,72 + 1	CT	30/50	JG 100/100
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	0/70	NS 90/90
	RONEET	PPI-TM	3,36 + 5	MO	15/80	WG 100/100
	VERNAM	IF	3,36 + 5	CN	70/90	FT 100/100
35	VERNAM	IF	3,36 + 5	CN	40/90	WG 100/100
	VERNAM	IF	3,36 + 5	SOY	50/70	WG 100/100
	VERNAM	IF	3,36 + 5	CN	20/90	FT 100/100
36	VERNAM	IF	3,36 + 5	CN	10/85	WG 98/98
	EPTAM	PPI-TM	3,36 + 5	CN	10/85	JG 98/98
37	VERNAM	IF	3,36 + 5	BA	40/85	
	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	EPTAM	PPI-TM	5,60 + 5	CN	0/85	WG 98/98
38	VERNAM	IF	1,40 + 5	CN	0/85	FT 98/98
	EPTAM	PPI-TM	5,60 + 5	CN	0/85	WG 98/98

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung % Ertrags- Resul- Unkraut- pflanze tat vert.	Resultat
39	VERNAM EPTAM	IF PPI-TM	6,72 + 5 5,60 + 0,5	CN CN	0/90 0/85 98/98 98/98
40	VERNAM EPTAM	IF PPI-TM	1,40 + 5 6,72 + 5 5,60 + 5	BA CN CN	40/85 30/90 0/85 98/98
41	VERNAM	PPI-TM	1,40 + 5	WH	50/80 WG 98/98 50/90
42	VERNAM VERNAM	IF IF IF IF	6,72 + 5 1,40 + 5 1,40 + 5 6,72 + 5	SOY MO BA CN	50/65 30/100 40/85 20/90
	EPTAM	PPI-TM	5,60 + 4,05	CN	0/85 WG 90/98
	RONEET	PPI-TM	3,36 + 2	MO	JG WG 75/98 100/100 100/100
43	VERNAM	IF IF	6,72 + 5 6,72 + 5	CN SOY	60/95 50/60

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %	
				Ertrags- pflanze	Resultat Unkraut- tat vert.
44	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	20/95
45	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	40/60
		IF	6,72 + 5	CN	50/95
46	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	30/95
47	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	35/95
		IF	6,72 + 5	SOY	40/60
48	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	75/95
49	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	45/75
		IF	6,72 + 5	SOY	20/40
50	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	50/75
51	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	65/90

Tabelle II

Tabelle II Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmitt- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %			
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat vert.	
52	VERNAM EPTAM	IF PPI	6,72 + 5 5,60 + 5	CN CN	10/90 50/70	WG FT	100/100 100/100
53	VERNAM VERNAM	IF IF	1,40 + 5 1,40 + 1	BA BA	20/90 30/80		
54	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	20/70		
55	VERNAM	IF IF	6,72 + 5 5,60 + 5	SOY SOY	30/70 30/60		
56	VERNAM VERNAM	IF IF	6,72 + 5 5,60 + 1	SOY SOY	30/70 20/60	WG FT	95/95 95/95
			5,60 + 5	SOY	0/60	WG FT	95/95 95/95
57	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	40/90		
58	VERNAM	IF IF	1,40 + 5 1,40 + 1	BA BA	30/90 30/80		
						FT WO	70/70 95/95
59	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	75/90		

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung &		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat
60	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	60/70	
61	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	10/70	
		IF	5,60 + 1	SOY	40/60	WG 95/95
					FT	95/95
62	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/90	
	SUTAN	PPI-TM	6,72 + 1	CT	10/50	JG 100/100
					NS	90/90
		PPI-TM	6,72 + 5	CT	0/50	JG 100/100
					NS	90/90
	EPTAM	PPI	5,60 + 0,5	CN	50/70	WG 100/100
			5,60 + 5	CN	0/70	FT 100/100
					WG	100/100
					FT	100/100
63	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	80/90	
64	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	30/70	
		IF	5,60 + 5	SOY	30/60	WG 95/95
					FT	95/95

Tabelle II
Verbin-
dung Nr.

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat
65	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	30/70	
		IF	5,60 + 5	SOY	30/60	WG 95/95
					FT	95/95
66	VERNAM EPTAM	IF	6,72 + 5	CN	10/90	
		PPI	5,60 + 5	CN	0/70	WG 100/100
					FT	100/100
67	SUTAN	PPI-TM	6,72 + 1	CT	20/50	JG 100/100
					NS	90/90
68 69 70	VERNAM VERNAM VERNAM SUTAN	IF	6,72 + 5	SOY	30/70	
		IF	6,72 + 5	SOY	50/70	
		IF	6,72 + 5	SOY	50/70	
		PPI-TM	6,72 + 5	CT	40/50	JG 100/100
71	VERNAM RONEET	PPI	1,40 + 5	MO	45/100	
		IF	3,36 + 1	MO	40/75	FT 80/80
					SC	95/95

Tabelle II

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Unkraut- tat	Resultat vert.
72	SUTAN	PPI-TM	6,72 + 1	CT	40/50	JG 100/100
	RONEET	PPI-TM	3,36 + 5	MO	30/80	NS 90/90
						WG 100/100
73	SUTAN	PPI-TM	6,72 + 1	CT	40/50	FT 100/100
	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	30/70	JG 100/100
	VERNAM	IF	5,60 + 5	SOY	30/60	NS 90/90
74	VERNAM	IF	1,40 + 5	WH	80/90	WG 95/95
	VERNAM	IF	1,40 + 5	WH	80/100	FT 95/95
75	VERNAM	IF	6,72 + 5	BA	75/90	
	VERNAM	IF	6,72 + 5	SOY	40/70	
	EPTAM	PPI-TM	5,60 + 5	CN	0/90	
76	VERNAM	IF	6,72 + 5	CN	0/85	WG 98/98
	VERNAM	IF	6,72 + 5			JG 98/98
	EPTAM	PPI-TM	5,60 + 5			

Tabelle II
Verbin-
dung Nr.

Verbin- dung Nr.	Unkrautver- tilgungsmit- tel PPI	Gegenmittel Auftragungs- art	Verhältnis Unkrautvertilgungs- mittel + Gegenmittel (kg/ha oder % ST.)	Verletzung %		
				Ertrags- pflanze	Resul- tat	Resultat
78	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	30/85	
		PPI-TM	1,40 + 5	WH	60/80	WG 90/90
79	VERNAM	IF	1,40 + 5	BA	60/85	
		IF	6,72 + 5	CN	60/90	

Gemäss der vorliegenden Erfindung wurden die Gegenmittel in Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzungen mit Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmitteln eingesetzt. Diese Zusammensetzungen wurden auch wie oben beschrieben untersucht.

Eine bevorzugte Unkrautvertilgungsmittelzusammensetzung besteht im allgemeinen aus einem Thiolcarbamatunkrautvertilgungsmittel und einer wirkungsvollen Menge eines Gegenmittels der obigen Formel bekannt als 5-Oxy- oder 5-Thiomethyl substituiertes Haloacyl-oxazolidin.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zur Beschützung der Ertragspflanzen umfassen das Unkrautvertilgungsmittel und das Gegenmittel welches aus der oben beschriebenen Verbindung ausgewählt wird. Zusammensetzungen aus Unkrautvertilgungsmittel und Gegenmittel können durch bekannte Verfahren wie durch Vermischen und Mahlen des Unkrautvertilgungsmittels und des Gegenmittels mit geeigneten Trägern und/oder Verteilungsmitteln möglicherweise unter Zusatz von Dispersionsmitteln oder Lösungsmitteln hergestellt werden.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in einer beliebigen Form eingesetzt werden. Ein Lösungsmittel oder inerter Träger ist nicht notwendig bedingt durch die Sprühtechnologie mit geringem Volumen wodurch technische Materialien als Sprühmittel verwendet werden können. Die Zusammensetzungen aus Gegenmittel und Unkrautvertilgungsmittel können jedoch auch als emulsionsfähige Flüssigkeiten, emulsionsfähige Konzentrate, Flüssigkeiten, benetzbare Pulver, Pulver, in granularer oder einer anderen beliebigen Form hergestellt werden. Bevorzugt wird eine nicht phytotoxe Menge des Gegenmittels mit einem ausgewählten Unkrautvertilgungsmittel vermischt und vor oder nach der Einsaat in den Boden eingearbeitet. Es wird jedoch auch darauf hingewiesen, dass das Unkrautvertilgungsmittel allein in den Boden eingearbeitet werden kann. Auch kann die Saat selbst mit einer nicht phytotoxen Menge des

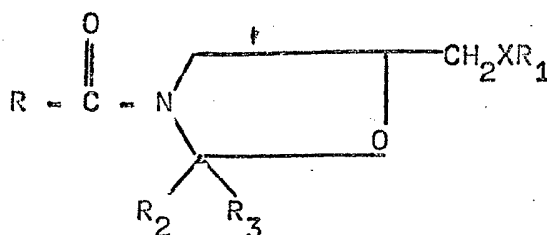
Gegenmittels behandelt und in den vorher mit Unkrautvertilgungsmittel behandelten Boden eingesät werden. Die mit Gegenmittel behandelten Samen könnte auch in den Boden eingesät werden worauf dann erst die Behandlung mit Unkrautvertilgungsmitteln erfolgt. Der Zusatz des Gegenmittels beeinflusst die unkrautvertilgende Wirkung des Unkrautmittels nicht.

Das Gegenmittel wird im allgemeinen in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 30 Gewichtsteile Gegenmittel pro Gewichtsteil Unkrautvertilgungsmittel eingesetzt. Die exakte Menge an Gegenmittel hängt im allgemeinen von wirtschaftlichen Erwägungen und von den Unkrautvertilgungsmitteln ab.

Nach der Behandlung mit den Zusammensetzungen der Erfindung wird Boden einer besseren Zusammensetzung erhalten das heisst der Boden eignet sich besser zur Einsaat von Ertragspflanzen und die Unkrautspezies werden kontrolliert. Auch erlaubt die Behandlung des Bodens mit den Zusammensetzungen der Erfindung eine Einsaat von Ertragspflanzen welche in der Vergangenheit durch die gleichen Unkrautvertilgungsmittel verletzt wurden. In den Zusammensetzungen der Erfindung verliert das Unkrautvertilgungsmittel seine Wirkung mit Bezug auf Unkrautspezies nicht.

Erfindungsanspruch

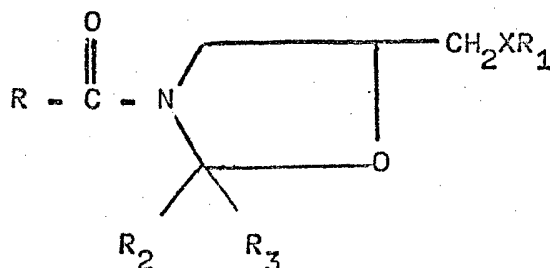
1. Unkrautvertilgungsmittel-Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie im wesentlichen aus einer Trägersubstanz und Zusatzstoffen und einem Thiocarbamat-herbizid und einer nichtphytotoxischen, als Antidot wirkenden effektiven Menge eines Antidots besteht, wobei die als Antidot wirkende Verbindung in einer Menge von 0,001 zu 30 Gewichtsteilen eingesetzt wird und folgende Formel aufweist



wobei XR_1 Phenoxy ist; R aus der Gruppe ausgewählt wird, bestehend aus Haloalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, worin Halo Chlor oder Brom ist, und p-Methylphenylsulfonylamido; R_2 und R_3 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Niederalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; oder wo X Sauerstoff oder Schwefel ist, R_1 aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Alkyl oder Alkenyl besteht; R aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Haloalkyl und Alkylthio besteht; R_2 und R_3 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Wasserstoff und Niederalkyl besteht, vorausgesetzt, daß R_1 und R_2 zusammen

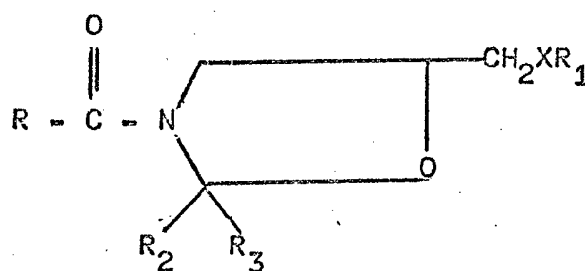
weniger als oder gleich 6 Kohlenstoffatome aufweisen und weiter vorausgesetzt, daß, wenn XR_1 Thioäthyl ist, R kein Haloalkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist und vorausgesetzt, daß, wenn XR_1 Methoxy ist, R kein 2,3-Dibrompropyl ist; und eine Verbindung aus der Gruppe ausgesucht wird, die aus 2,2-Dimethyl-3-(3-brompropionyl)-5-pentoxymethyl-oxazolidin, 2,2-Dimethyl-3-(5-chlorvaleryl)-5-isopropoxymethyl-oxazolidin und 2,2-Dimethyl-3-(5-chlorvaleryl)-5-allyloxymethyl-oxazolidin besteht, oder wo X Sauerstoff oder Schwefel ist und R_1 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R aus der Gruppe ausgesucht wird, die aus Haloalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei der Begriff Halo Chlor und Brom einschließt, sowie Alkoxy-carboalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen besteht; R_2 aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Phenyl, p-Chlorphenyl und p-Bromphenyl besteht; und R_3 aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasserstoff und Methyl besteht.

2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie im wesentlichen aus einem Thiocarbamatherbizid und einer nichtphytotoxischen, als Antidot wirkenden effektiven Menge eines Antidots der Formel



besteht, worin Phenoxy ist; R aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Haloalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, worin Halo Chlor oder Brom ist, und p-Methyl-phenylsulfonylamido besteht; und R_2 und R_3 unabhängig voneinander Niederalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind.

3. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie im wesentlichen aus einem Thiocarbamatherbizid und einer nichtphytotoxischen, als Antidot wirkenden effektiven Menge eines Antidots der allgemeinen Formel

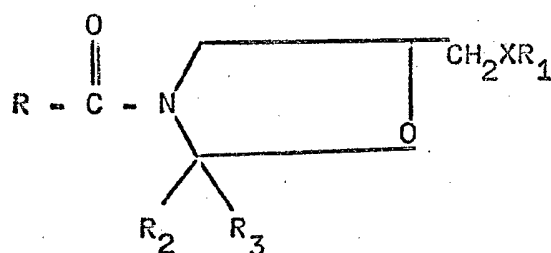


besteht, worin X Sauerstoff oder Schwefel ist, R_1 aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Alkyl oder Alkenyl besteht; R aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Haloalkyl oder Alkylthio besteht; und R_2 und R_3 unabhängig voneinander aus einer Gruppe ausgewählt werden, die aus Wasserstoff und Niederalkyl besteht, vorausgesetzt, daß R_1 und R_2 zusammen weniger als oder gleich 6 Kohlenstoffatome aufweisen und weiter vorausgesetzt, daß, wenn XR_1 Thioäthyl ist, R kein Haloalkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist und vorausgesetzt, daß, wenn XR_1 Methoxy ist, R kein 2,3-Dibrompropyl ist; und eine Verbindung aus einer Gruppe ausgesucht wird, die aus 2,2-Di-

- 58 -

methyl-3-(3-brompropionyl)-5-pentoxymethyl-oxazolidin,
2,2-Dimethyl-3-(5-chlorvaleryl)-5-isopropoxymethyl-
oxazolidin und 2,2-Dimethyl-3-(5-chlorvaleryl)-5-
allyloxymethyl-oxazolidin besteht.

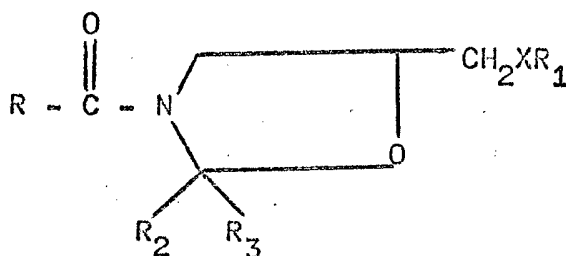
4. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie im wesentlichen aus einem Thiocarbamatherbizid und einer nichtphytotoxischen, als Antidot wirkenden effektiven Menge eines Antidots der Formel



besteht, worin X Sauerstoff oder Schwefel, und R_1 Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist; R aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Haloalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei der Begriff Halo Chlor oder Brom einschließt, sowie Alkoxykarboalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen besteht; R_2 aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Phenyl, p-Chlorphenyl und p-Bromphenyl besteht; und R_3 aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasserstoff und Methyl besteht.

5. Verfahren zum Schutz der Pflanzen vor Schädigungen durch aktive herbizide Thiocarbamatverbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß der Samen vor dem Pflanzen mit einer nichtphytotoxischen, als Antidot wirkenden effektiven Menge einer Verbindung der Formel

- 59 -



versehen wird, worin X Sauerstoff oder Schwefel ist und R_1 aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Alkyl oder Alkenyl besteht; R aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Haloalkyl und Alkylthio besteht; R_2 und R_3 werden unabhängig aus der Gruppe ausgewählt, die aus Wasserstoff und Niederalkyl besteht, vorausgesetzt, daß R_1 und R_2 zusammen weniger als oder gleich 6 Kohlenstoffatome aufweisen und weiter vorausgesetzt, daß, wenn XR_1 Thioäthyl ist, R kein Haloalkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist und vorausgesetzt, XR_1 ist Methoxy, R kein 2,3-Dibrompropyl ist; und eine Verbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus 2,2-Dimethyl-3-(3-brompropionyl)-5-pentoxymethyl-oxazolidin, 2,2-Dimethyl-3-(5-chlorvaleryl)-5-isopropoxymethyl-oxazolidin und 2,2-Dimethyl-3-(5-chlorvaleryl)-5-allyloxymethyl-oxazolidin besteht.