



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 227 605 A5

4(51) A 01 N 43/40  
 A 01 N 37/18  
 A 01 N 43/72  
 A 01 N 43/66

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

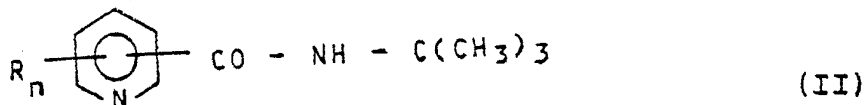
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 267 013 3	(22)	05.09.84	(44)	25.09.85
(31)	P3332272.4	(32)	07.09.83	(33)	DE

(71) siehe (73)  
 (72) Marzolph, Gerhard, Dr.; Lunkenheimer, Winfried, Dr.; Fedtke, Carl, Dr., DE  
 (73) BAYER AG, 5090 Leverkusen, DE

(54) **Herbizide Mittel enthaltend Photosynthesehemmer-Herbizide in Kombination mit Pyridincarbonsäureamiden**

(57) Die neuen synergistischen Wirkstoffkombinationen bestehend aus (1) einem Photosynthesehemmer-Wirkstoff (Herbizid) und (2) einem Pyridincarbonsäureamid der allgemeinen Formel (II) (Synergist)



in welcher R für Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyloxy steht und der Index n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht, weisen eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit auf. Charakteristische Beispiele für die Photosynthesehemmer-Wirkstoffe sind Metribuzin, Ametridione, Methabenzthiazuron, Linuron, Lenacil, Atrazin sowie 4-Amino-6-tert.-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5-on.

Berlin, den 27. 8. 84

64 193 12

Herbizide Mittel enthaltend Photosynthesehemmer-Herbizide in Kombination mit Pyridincarbonsäureamiden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue herbizide synergistische Wirkstoffkombinationen, die aus bekannten Photosynthesehemmer-Herbiziden einerseits und aus bestimmten, weitgehend bekannten Pyridincarbonsäureamiden andererseits bestehen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte Herbizide, wie z. B. 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio- bzw. -ethylthio-1,2,4-triazin-5-on; 1-Amino-3-(2,2-dimethylpropyl)-6-(ethylthio)-1,3,5-triazin-2,4-dion; 6-Chlor-2-ethylamino-4-isopropylamino-1,3,5-triazin; 1-Methoxy-1-methyl-3-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff; 1,3-Dimethyl-1-(benzo-1,3-thiazol-2-yl)-harnstoff oder 3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil, photosynthese-hemmende Eigenschaften besitzen (vergl. z. B. Carl Fedtke, Biochemistry and Physiology of Herbicide Action, Springer Verlag, 1982). Nachteilig bei diesen herbiziden Verbindungen ist jedoch, daß nicht immer alle vorkommenden Unkräuter und Ungräser voll erfaßt werden oder aber, daß bei entsprechend hohen Aufwandmengen einige Kulturpflanzenarten teilweise geschädigt werden.

Ziel der Erfindung

Überraschenderweise ist die herbizide Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wesentlich höher als

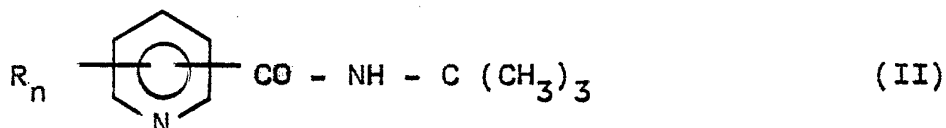
die Summe der Wirkungen der einzelnen Wirkstoffe.

Insbesondere besitzen die weitgehend bekannten Pyridincarbonsäureamide der allgemeinen Formel (II) bei den üblichen Aufwandmengen keine eigene herbizide Wirkung, bewirken aber die Steigerung der herbiziden Wirkung der Photosynthesehemmer-Wirkstoffe. Somit ist der hier gefundene synergistische Effekt völlig unerwartet und überraschend.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die neuen Wirkstoffkombinationen, bestehend aus

- a) einem Photosynthesehemmer-Wirkstoff (Herbizid) und
- b) einen Pyridincarbonsäureamid der allgemeinen Formel (II) (Synergist)



in welcher

R für Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyloxy steht und der Index

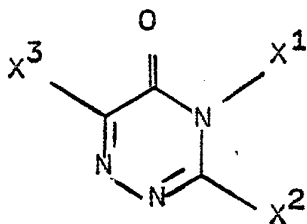
n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht,

eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen.

Da der synergistische Effekt auch solche Unkräuter betrifft, die durch die verwendeten Photosynthesehemmer-Wirkstoffe bei alleiniger Ausbringung in üblichen Aufwandmengen nur unzureichend geschädigt oder gar nicht erfaßt werden, stellen die erfindungsgemäßen synergistischen Wirkstoffkombinationen eine wertvolle Bereicherung der Technik dar.

Als Photosynthesehemmer-Wirkstoffe für die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen seien vorzugsweise die folgenden der allgemeinen Formel (I-A) bis (I-J) genannt:

(A) Triazinon-Derivate der Formel



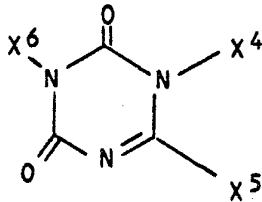
(I-A)

in welcher

X<sup>1</sup> für Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkylidenamino oder Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht;

- x<sup>2</sup> für Alkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Alkyl- und Dialkylamino mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; und
- 5 x<sup>3</sup> für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes tert.-Butyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

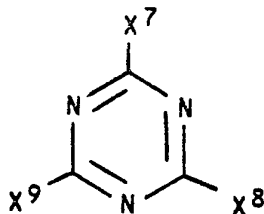
(B) Triazindion-Derivate der Formel



(I-B)

- 10 in welcher
- x<sup>4</sup> für Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkyldenamino oder Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht;
- 15 x<sup>5</sup> für Alkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Alkyl- und Dialkylamino mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; und
- x<sup>6</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

(C) Triazin-Derivate der Formel



(I-C)

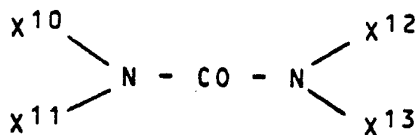
in welcher

5 X<sup>7</sup> für Chlor, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht;

X<sup>8</sup> für Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht; und

X<sup>9</sup> für gegebenenfalls durch Cyano substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

10 (D) Harnstoff-Derivate der Formel



(I-D)

in welcher

15 X<sup>10</sup> für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazolyl oder gegebenenfalls substituiertes Thiadiazolyl steht;

X<sup>11</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht;

X<sup>12</sup> für Methyl steht; und

x<sup>13</sup> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen oder Alkinyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

5 (E) Carboxanilid-Derivate der Formel

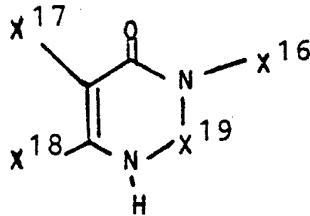


in welcher

10 x<sup>14</sup> für Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; und

x<sup>15</sup> für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

(F) Uracil-Derivate der Formel



15 in welcher

x<sup>16</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen steht;

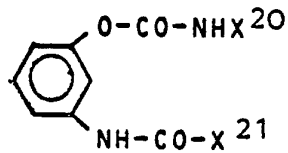
x<sup>17</sup> für Halogen steht;

x<sup>18</sup> für Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht,  
oder

x<sup>17</sup> und x<sup>18</sup> gemeinsam für eine gegebenenfalls substituier-  
5 substituierte Alkylkette oder einen gegebenenfalls  
substituierten anellierten Benzolring stehen; und

x<sup>19</sup> für die -CO- oder -SO<sub>2</sub>-Gruppe steht;

(G) Biscarbamat-Derivate der Formel



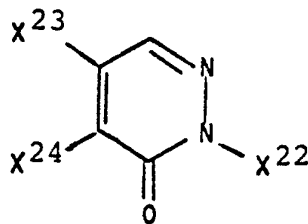
(I-G)

in welcher

10 x<sup>20</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  
gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht; und

x<sup>21</sup> für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  
Dialkylamino mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in  
jedem Alkylteil steht;

15 (H) Pyridazinon-Derivate der Formel



(I-H)

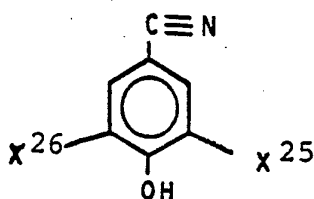
in welcher

x<sup>22</sup> für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

x<sup>23</sup> für Amino, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil steht; und

5 x<sup>24</sup> für Halogen steht;

(J) Hydroxybenzonnitril-Derivate der Formel



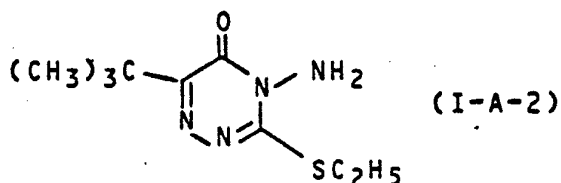
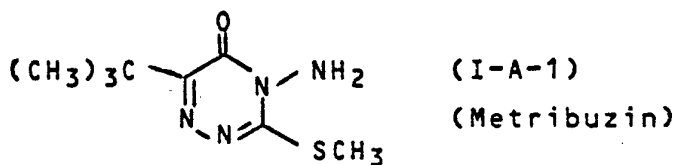
in welcher

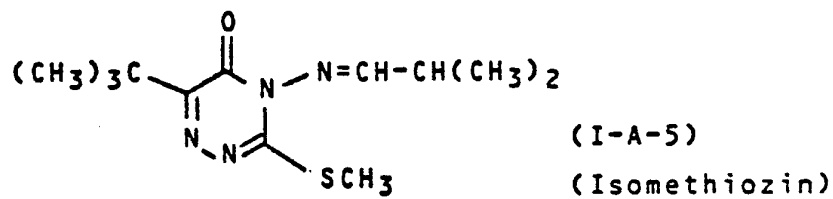
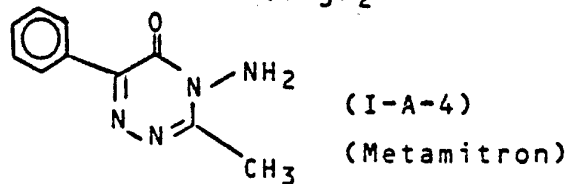
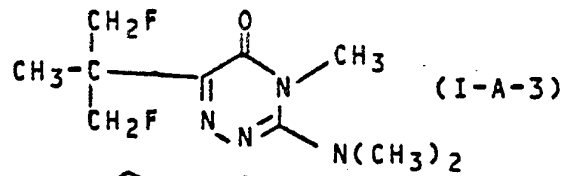
x<sup>25</sup> für Halogen steht; und

10 x<sup>26</sup> für Halogen steht.

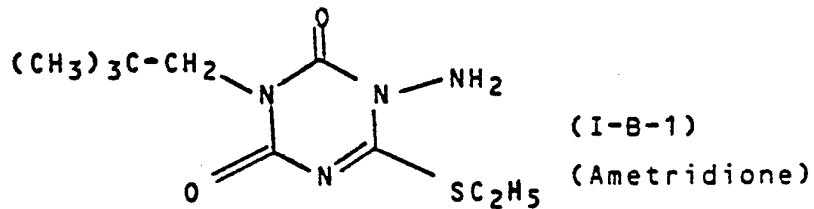
Besonders bevorzugt sind folgende Photosynthesehemmer-Wirkstoffe der allgemeinen Formeln (I-A) bis (I-J):

(A) Triazinon-Derivate der Formeln

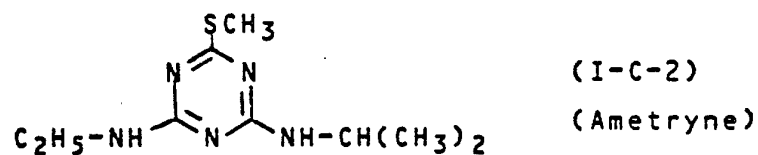
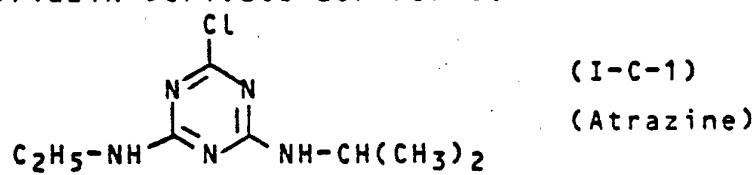


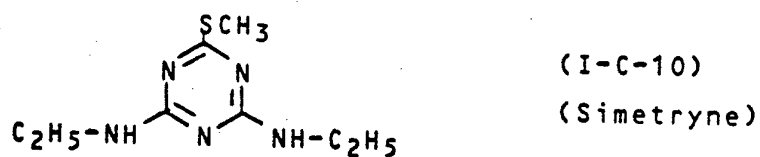
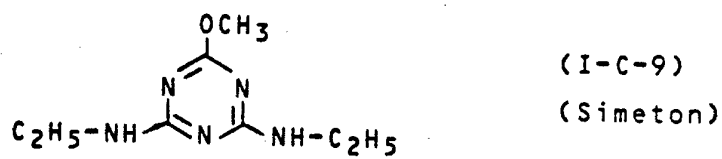
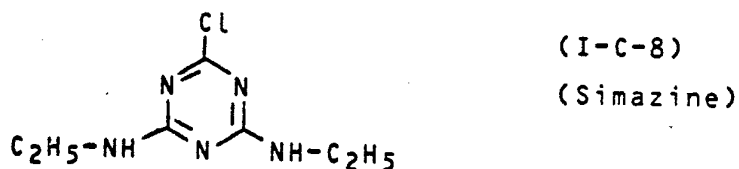
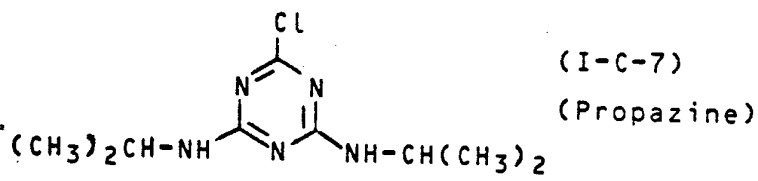
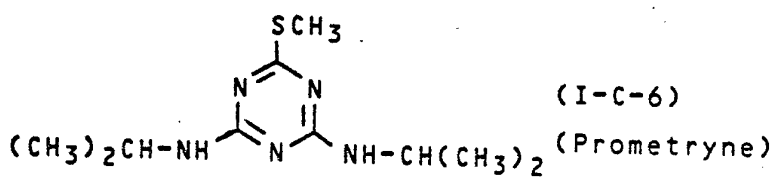
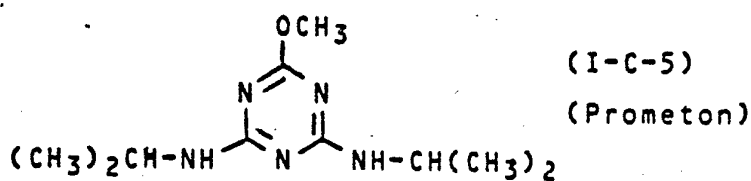
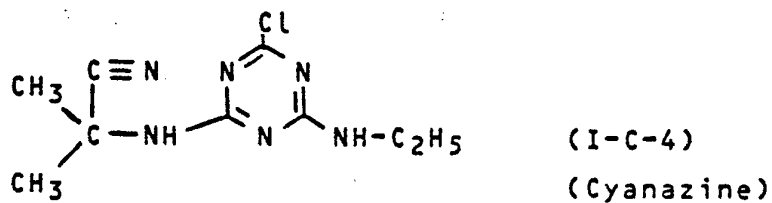
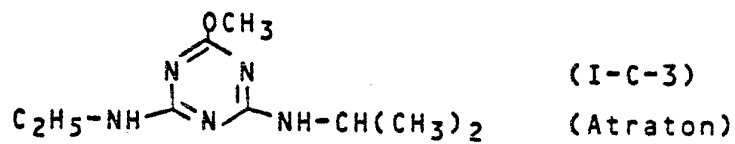


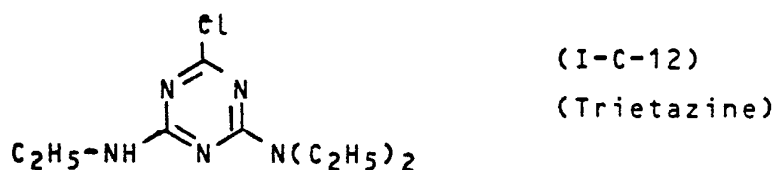
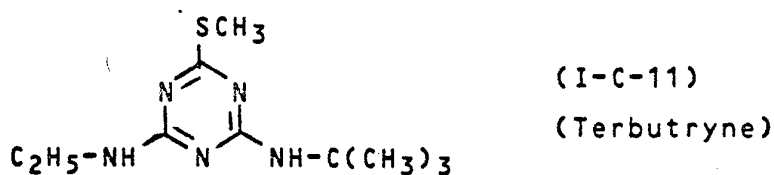
(B) Triazindion-Derivate der Formeln



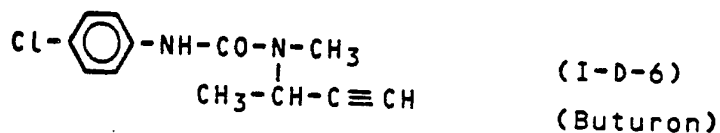
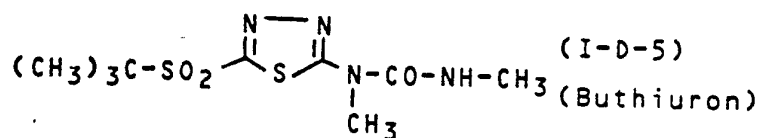
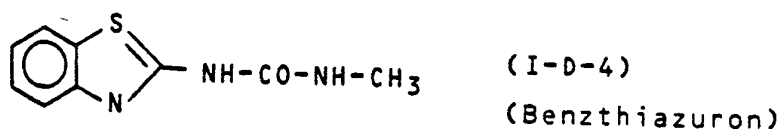
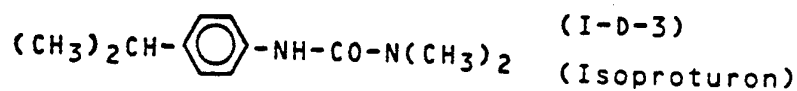
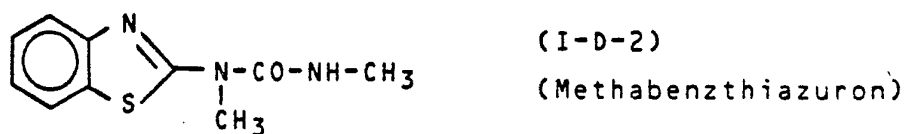
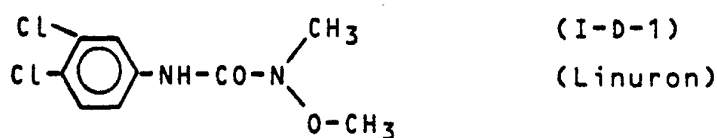
(C) Triazin-Derivate der Formeln

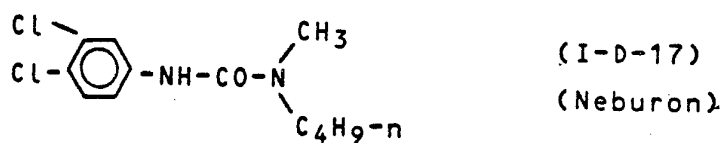
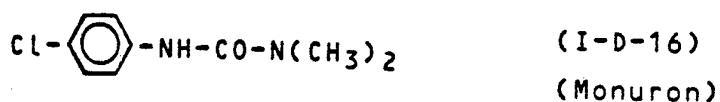
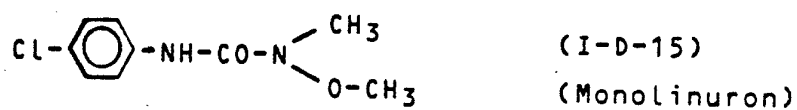
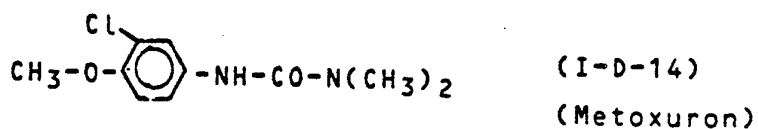
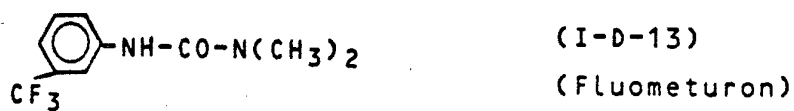
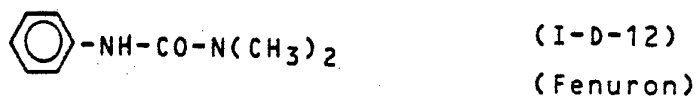
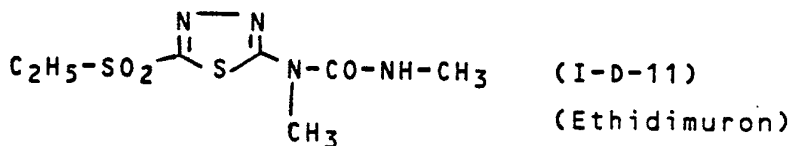
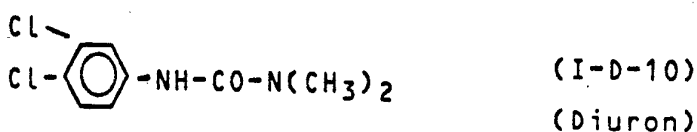
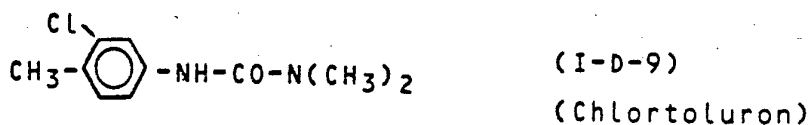
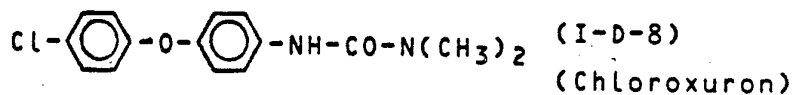
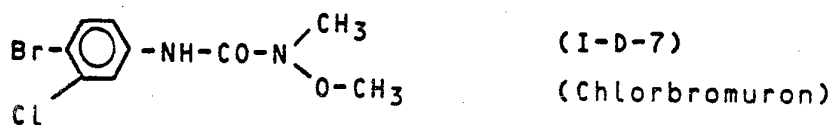


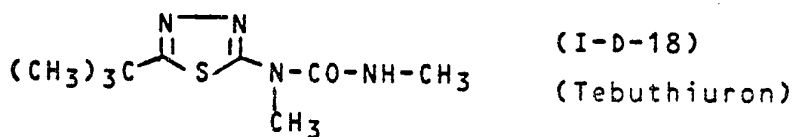




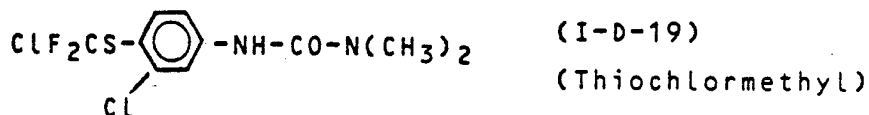
(D) Harnstoff-Derivate der Formeln





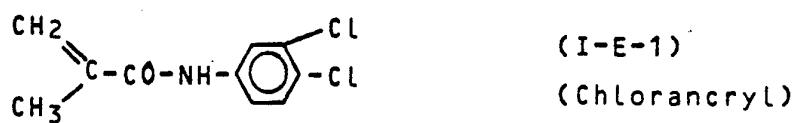


(I-D-18)  
(Tebuthiuron)

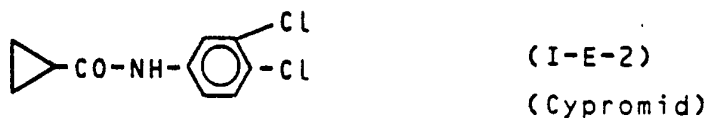


(I-D-19)  
(Thiochlormethyl)

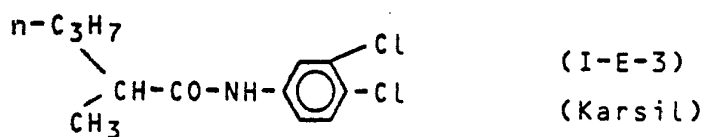
(E) Carboxanilid-Derivate der Formeln



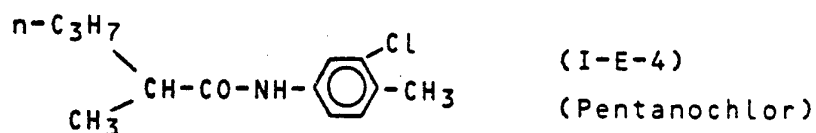
(I-E-1)  
(Chlorancryl)



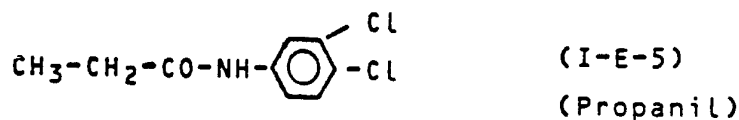
(I-E-2)  
(Cypromid)



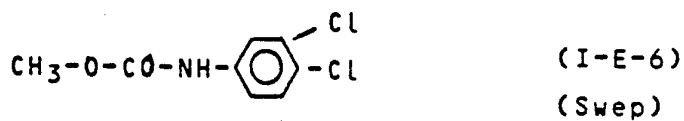
(I-E-3)  
(Karsil)



(I-E-4)  
(Pentanochlor)

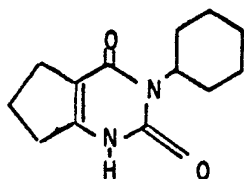


(I-E-5)  
(Propanil)

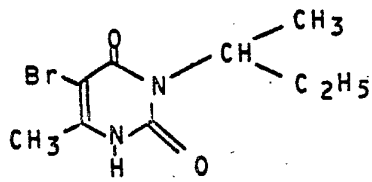


(I-E-6)  
(Swep)

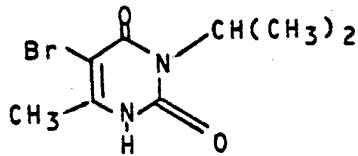
(F) Uracil-Derivate der Formeln



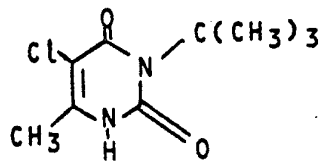
(I-F-1)  
(Lenacil)



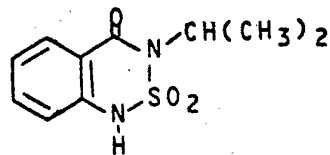
(I-F-2)  
(Bromacil)



(I-F-3)  
(Isocil)

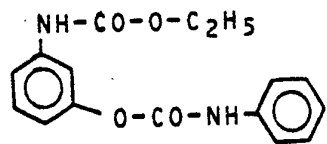


(I-F-4)  
(Terbacil)

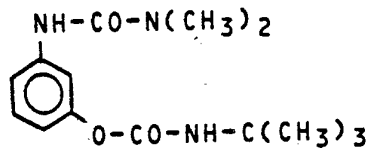


(I-F-5)  
(Bentazon)

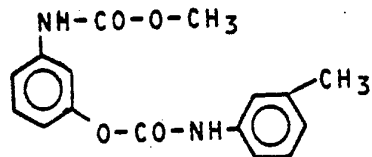
(G) Biscarbamat-Derivate der Formeln



(I-G-1)  
(Desmedipham)

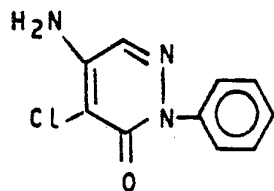


(I-G-2)  
(Karbutilate)

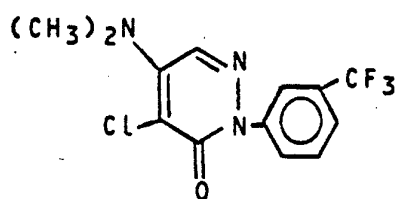


(I-G-3)  
(Phenmedipham)

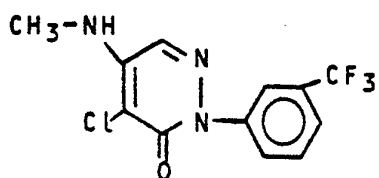
(H) Pyridazinon-Derivate der Formeln



(I-H-1)  
(Pyrazone)

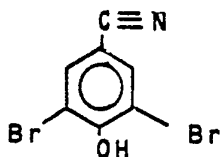


(I-H-2)  
(Metflurazone)

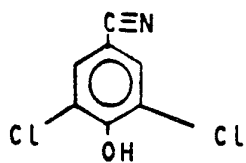


(I-H-3)  
(Norflurazon)

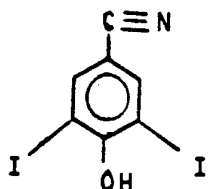
(J) Hydroxybenzotrinitril-Derivate der Formeln



(I -J-1)  
(Bromoxynil)



(I -J-2)  
(Chloroxynil)



(I -J-3)  
(Ioxynil)

Die Photosynthesehemmer-Wirkstoffe der Formeln (I-A) bis (I-J) sind bekannt (vergl. z. B. Carl Fedtke, Biochemistry and Physiology of Herbicide Action, Springer-Verlag, 1982).

5 Die weiterhin als Mischungskomponente zu verwendenden Pyridincarbonsäureamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen vorzugsweise

R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl und Benzyloxy, wobei als Substituenten im Phenylteil jeweils genannt seien: Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Nitro und Cyano; und der Index

n für die Zahlen 0, 1, 2 und 3.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (II), in denen

20 R für Methyl, Ethyl, Chlor, Nitro, Cyano, Methoxy, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach durch Chlor und/oder Methyl substituiertes Phenyl oder Benzyloxy steht, und der Index

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht.

Die Pyridincarbonensäureamide der Formel (II) sind bekannt (vgl. z.B. *Chemica Scripta* 13, (1978-79), S. 47; *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 44, (1971), S. 1121-1125; *J. Chem. Soc. (C)* 1967, S. 1558-1564; 5 US-PS 3 450 706 und DE-OS 26 16 481); bzw. können sie in üblicher Art und Weise erhalten werden, wie z.B. durch Umsetzung der entsprechenden Cyanopyridine mit entsprechenden Alkoholen in Gegenwart einer starken Säure (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

- 10 Die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den neuen Wirkstoffkombinationen können in relativ großen Bereichen schwanken. Im allgemeinen entfallen auf ein Gewichtsteil Photosynthesehemmer-Wirkstoff (herbizider Wirkstoff) 0,25 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50, insbesondere 10 15 bis 20, Gew.-Teile Pyridincarbonensäureamid der Formel (II) (Synergist).

Die Photosynthesehemmer-Wirkstoffe weisen starke herbizide Wirkungen auf. Dennoch besitzen sie gegen einige Unkräuter, wie z. B. *Galium aparine*, *Ipomoea hederacea*, 20 *Datura stramonium*, *Cirsium arrense*, *Convolvulus arvensis* oder *Solanum nigrum* und einige Ungräser, wie z. B. *Agropyron repens*, *Avena fatua*, *Cynodon dactylon*, *Cyperus* ssp. und *Colium rigidum* eine nicht immer ausreichende Wirkung. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen 25 dehnen das Wirkungsspektrum der Verbindungen der Formeln (I-A bis I-J) aus und ermöglichen dadurch eine Bekämpfung dieser durch die herbiziden Wirkstoffe alleine nur schwer oder gar nicht bekämpfbaren Unkräuter.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellarium, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, 5 Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea.

10 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, 15 Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

20 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, 25 sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zeigen insbesondere neben einer guten Wirkung gegen grasartige Unkräuter auch eine gute herbizide Wirkung bei breitblättrigen Unkräutern.

5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur-  
10 und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.  
15

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen  
20 im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren  
25 Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon,

Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche  
5 Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für  
10 Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus  
organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum-  
15 zeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kom-  
20 men in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie  
25 Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

In den Formulierungen können als weitere Zusätze Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Ali-

zarin-, Azo-, Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

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

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im  
allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung  
gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthal-  
10 tenen Wirkstoffe können aber auch als Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche oder  
in ihren Formulierungen weiterhin auch in Mischung mit  
15 anderen bekannten Herbiziden Verwendung finden, wobei wiederum Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen,  
20 fen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in  
Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres  
Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige  
25 tige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl vor als auch nach der Einsaat ebenso wie nach dem Auflaufen der Pflanzen gemeinsam oder in getrennten Anwendungen ausgebracht werden. Hierbei spielt die Reihenfolge der Anwendungen keine Rolle.

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Synergisten kann die übliche Aufwandmenge des Herbizids der Formeln (I-A bis I-J) verringert werden. Die Aufwandmenge an herbizidem Photosynthesehemmer-Wirkstoff liegt bei Flächenbehandlung zwischen 0,01 und 3,0 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,05 und 2,0 kg/ha.

Die Aufwandmenge an synergistischem Pyridincarbonsäureamid liegt bei Flächenbehandlung zwischen 0,1 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,5 und 3 kg/ha.

Die gute herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor. Während die einzelnen Wirkstoffe in der herbiziden Wirkung Schwächen aufweisen, zeigen die Kombinationen eine Unkrautwirkung, die über eine einfache Wirkungssummierung hinausgeht.

Ein synergistischer Effekt liegt bei Herbiziden immer dann vor, wenn die herbizide Wirkung der Wirkstoffkombination größer ist als die Summe der Wirkungen der applizierten Wirkstoffe.

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gew.-Teile Aceton

Emulgator: 1 Gew.-Teil Alkylarylpolglykoether

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gew.-Teil herbiziden Wirkstoffs bzw. Synergisten bzw. eines Gemisches aus herbizidem Wirkstoff und Synergisten mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das  
10 Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit einer Herbizid-Zubereitung bzw. mit der Synergisten-Zubereitung bzw. mit der Zubereitung aus Synergisten und herbizidem Wirkstoff begossen.

- 15 Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffes pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der  
20 unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

- 25 100 % = totale Vernichtung

Wirkstoffe, Aufwandmenge und Resultate gehen aus den nachfolgenden Tabellen hervor.

Le A 22 470

Pre-emergence-Test

Tabelle A<sub>1</sub>

Synergistische Wirkung von Pyridincarbonsäureamiden (II) (= Synergist S) und 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on (I-A-1) (= Herbizid H) an *Ipomoea hederacea*. Die Aufwandmenge in kg/ha bezieht sich auf den Gehalt an Wirkstoff.

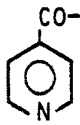
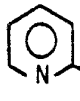
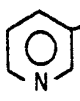
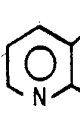
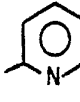
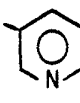
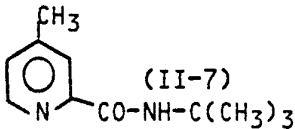
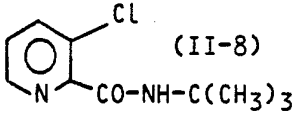
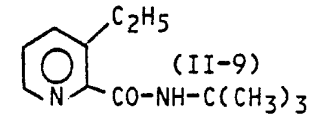
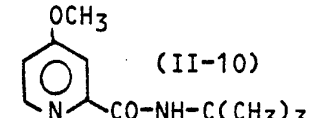
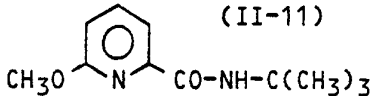
Struktur des Synergisten (II)	(S) kg/ha	(H) kg/ha	% Schäden bei <i>Ipomoea hederacea</i>		
			H	S	H+S
 (II-4)	0,5	0,05	0	0	0
	2	0,05	0	0	0
	0,5	0,15	0	0	20
	2	0,15	0	0	20
 (II-2)	0,5	0,05	0	0	80
	2	0,05	0	0	80
	0,5	0,15	20	0	100
	2	0,15	20	0	100
 (II-3)	0,5	0,05	0	0	10
	2	0,05	0	0	70
	0,5	0,15	40	0	50
	2	0,15	40	0	100
 (II-1)	0,5	0,05	0	0	90
	2	0,05	0	0	100
	0,5	0,15	30	0	100
	2	0,15	30	0	100
 (II-5)	0,5	0,05	10	0	80
	2	0,05	10	0	90
	0,5	0,15	20	0	100
	2	0,15	20	0	100
 (II-6)	0,5	0,05	10	0	40
	2	0,05	10	0	40
	0,5	0,15	20	0	40
	2	0,15	20	0	100

Tabelle A<sub>1</sub> (Fortsetzung)

Struktur des Synergisten	(S) kg/ha	(H) kg/ha	% Schäden bei Ipomoea hederacea		
			H	S	H+S
 (II-7)	0,03	0,1	20		10
	0,1	0,1	20		20
	0,3	0,1	20		20
	1	0,1	20		40
	2	0,1	20	0	100
 (II-8)	0,03	0,1	40		90
	0,1	0,1	40		80
	0,3	0,1	40		90
	1	0,1	40		100
	2	0,1	40	10	100
 (II-9)	0,03	0,1	40		20
	0,1	0,1	40		30
	0,3	0,1	40		40
	1	0,1	40		100
	2	0,1	40	0	100
 (II-10)	0,03	0,1	10		10
	0,1	0,1	10		20
	0,3	0,1	10		30
	1	0,1	10		40
	2	0,1	10	0	60
 (II-11)	0,03	0,1	0		20
	0,1	0,1	0		30
	0,3	0,1	0		30
	1	0,1	0		100
	2	0,1	0	20	100

Die alleinige Anwendung des Herbizids (I-A-1) in einer Konzentration von 0,5 bzw. 2,0 kg/ha führt bei Ipomoea hederacea zu einer Schädigung von 80 bzw. 95 %.

Tabelle A<sub>2</sub>

Synergistische Wirkung des Pyridincarbonsäureamids gemäß Herstellungsbeispiel (II-2) und verschiedener Photosynthesehemmer-Herbizide an *Ipomoea hederacea*. Die Aufwandmenge in kg/ha bezieht sich auf den Gehalt an Wirkstoff.

Synergist	Herst.Bsp. (II-2)	0 kg/ha	0,5 kg/ha	2,0 kg/ha
Herbizid	kg/ha	% Wirkung bei <i>Ipomoea hederacea</i>		
Metribuzin (I-A-1)	0,05	30	60	80
	0,07	30	80	100
	0,1	40	90	90
Ametridione (I-B-1)	0,5	50	100	90
(I-A-2)	0,3	0	100	60
	1,0	20	100	100
Methabenzthiazuron (I-D-2)	3,0	40	100	100
Linuron (I-D-1)	0,5	20	50	50
	1,0	60	80	90
Lenacil (I-F-1)	3,0	10	40	90
Herbizid	0	0	0	0

Tabelle A<sub>3</sub>

Synergistische Wirkung des Pyridincarbonsäureamids gemäß Herstellungsbeispiel (II-2) und verschiedener Photosynthesehemmer-Herbizide an *Ipomoea hederacea*.

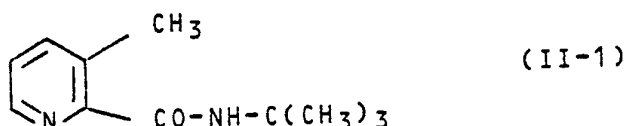
- 5 Synergist: Herstellungsbeispiel (II-2);  
Mischungsverhältnis Herbizid (H): Synergist (S) = 1 : 4

Testpflanze: *Ipomoea hederacea*

Behandlung	Herbizid ohne Synergist		Herbizid + Synergist	
	kg/ha H	Wirkung in %	kg/ha H + S	Wirkung in %
Metribuzin <u>+</u> (II-2) (I-A-1)	0,1	3	0,1+0,4	100
Ametridione <u>+</u> (II-2) (I-B-1)	0,2	1	0,2+0,8	63
Atrazine <u>+</u> (II-2) (I-C-1)	0,025	16	0,025+0,1	33
Linuron <u>+</u> (II-2) (I-D-1)	0,1	14	0,1+0,4	95
--- (II-2)	-	-	0,0+0,8	15

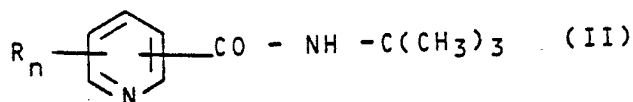
## Herstellungsbeispiele

### Beispiel 1



In 100 ml Eisessig werden 111 g (1,5 Mol) tert.-Butanol  
5 und 118 g (1 Mol) 3-Methyl-2-cyanopyridin vorgelegt. Dazu  
wird bei 50°C in 0,5 Stunden 147 g Schwefelsäure (100 %ig)  
unter Rühren zugetropft und die Mischung 3 Stunden bei  
50°C gerührt. Das Oel wird in 1.000 ml Wasser eingerührt  
und die entstandene Lösung mit konz. Natronlauge unter  
10 Eiskühlung auf pH 7 gestellt. Das sich abscheidende Oel  
wird abgetrennt, in Methylenchlorid aufgenommen und mit  
Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über  
Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und destilliert. Man  
erhält 166,5 g (86,7 % der Theorie) 3-Methylpyridin-2-  
15 carbonsäure-N-tert.-butylamid als viskoses Oel vom Siede-  
punkt 155°C/4 mbar.

In analoger Weise können die Verbindungen der allgemei-  
nen Formel (II)



20 erhalten werden (s. Tabelle 1):

Tabelle 1 (Fortsetzung)

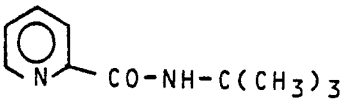
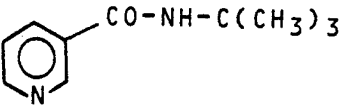
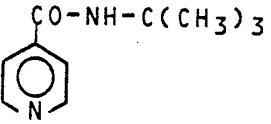
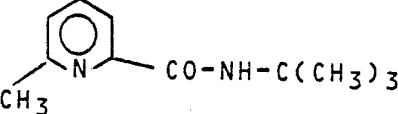
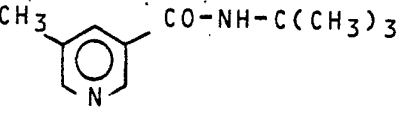
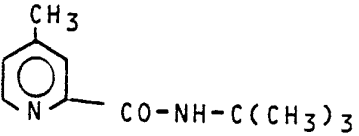
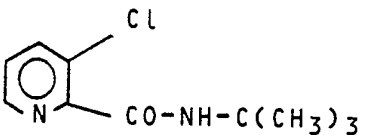
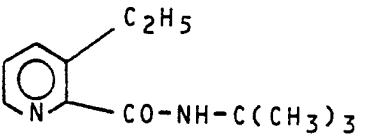
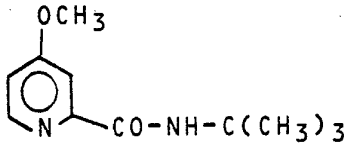
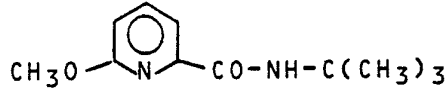
Bsp.Nr.	Struktur	Physikalische Konstante
(II-2)		Kp: 175°C/ 20 mbar
(II-3)		Fp: 79-82°C
(II-4)		Fp: 119-23°C
(II-5)		viskoses Öl
(II-6)		Fp: 107-08°C
(II-7)		viskoses Öl
(II-8)		Fp: 103-06°C
(II-9)		viskoses Öl

Tabelle 1 (Fortsetzung)

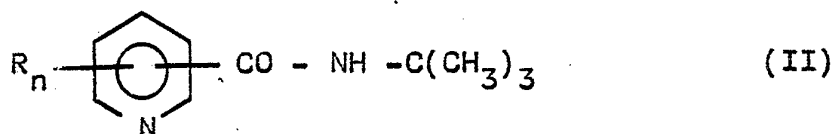
Bsp.Nr.	Struktur	Physikalische Konstante
(II-10)	 <chem>CC(C)NC(=O)c1ccc(OC)cc1</chem>	viskoses Öl
(II-11)	 <chem>CC(C)NC(=O)c1ccc(OC)cc1</chem>	viskoses Öl

Erfindungsanspruch

1. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Wirkstoffkombination, bestehend aus

(a) einem Photosynthesehemmer-Wirkstoff (Herbizid) und

(b) einem Pyridincarbonsäureamid der allgemeinen Formel (II) (Synergist)



in welcher

R für Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl oxy steht und der Index n für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht.

2. Herbizide Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Photosynthesehemmer-Wirkstoffe (Herbizide) Verbindungen aus den nachfolgend genannten Wirkstoffgruppen der Formel (I-A) bis (I-J) enthalten:

(A) Triazinon-Derivate der Formel



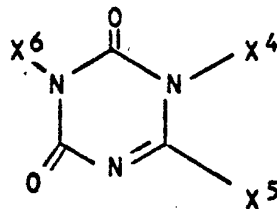
in welcher

$x^1$  für Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkylidenamino oder Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht;

5  $x^2$  für Alkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Alkyl- und Dialkylamino mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; und

10  $x^3$  für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes tert.-Butyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

(B) Triazindion-Derivate der Formel



(I-B)

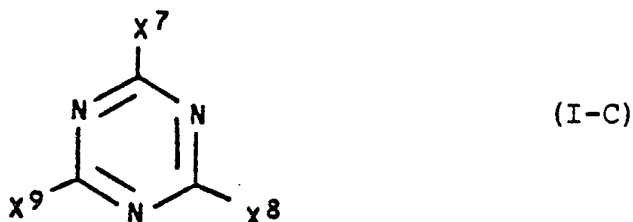
15 in welcher

$x^4$  für Amino, gegebenenfalls substituiertes Alkylidenamino oder Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht;

20  $x^5$  für Alkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Alkyl- und Dialkylamino mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht; und

X<sup>6</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

(C) Triazin-Derivate der Formel



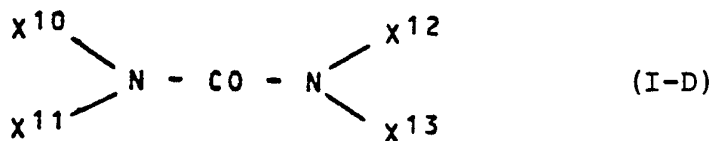
5 in welcher

X<sup>7</sup> für Chlor, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht;

X<sup>8</sup> für Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht; und

10 X<sup>9</sup> für gegebenenfalls durch Cyano substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

(D) Harnstoff-Derivate der Formel



15 in welcher

X<sup>10</sup> für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benz-thiazolyl oder gegebenenfalls substituiertes Thiadiazolyl steht;

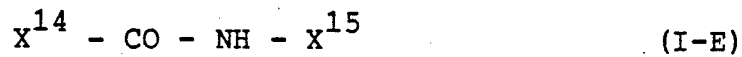
x<sup>11</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht;

x<sup>12</sup> für Methyl steht; und

x<sup>13</sup> für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen oder Alkynyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht;

5

(E) Carboxanilid-Derivate der Formel

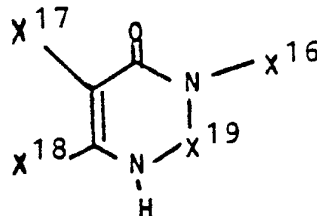


in welcher

10 x<sup>14</sup> für Alkyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht; und

15 x<sup>15</sup> für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

(F) Uracil-Derivate der Formel



(I-F)

in welcher

x<sup>16</sup> für Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen steht;

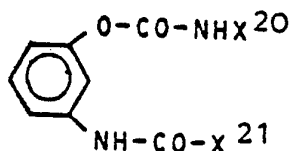
x<sup>17</sup> für Halogen steht;

5 x<sup>18</sup> für Alkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht, oder

10 x<sup>17</sup> und x<sup>18</sup> gemeinsam für eine gegebenenfalls substituierte Alkylkette oder einen gegebenenfalls substituierten anellierten Benzolring stehen; und

x<sup>19</sup> für die -CO- oder -SO<sub>2</sub>-Gruppe steht;

(G) Biscarbat-Derivate der Formel



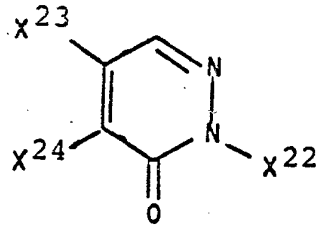
(I-G)

in welcher

15 x<sup>20</sup> für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht; und

20 x<sup>21</sup> für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dialkylamino mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil steht;

(H) Pyridazinon-Derivate der Formel



(I-H)

in welcher

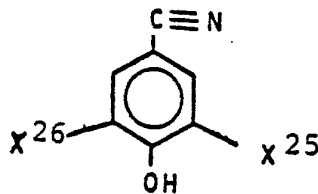
5  $X^{22}$  für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht;

$X^{23}$  für Amino, Alkylamino oder Dialkylamino mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil steht; und

$X^{24}$  für Halogen steht;

10

(J) Hydroxybenzonnitril-Derivate der Formel



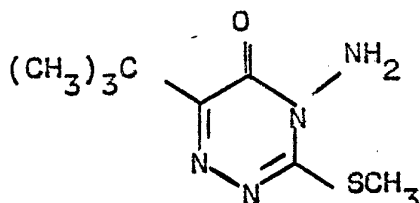
(I-J)

in welcher

$X^{25}$  für Halogen steht; und

$X^{26}$  für Halogen steht.

3. Herbizide Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Photosynthesehemmer-Wirkstoff (Herbizid) 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on der Formel (I-A-1) (Metribuzin)



enthalten.

4. Herbizide Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Wirkstoffkombination das Gewichtsverhältnis von (1) Photosynthesehemmer-Wirkstoff (Herbizid) zu (2) dem Pyridincarbonsäureamid der Formel (II) (Synergist) zwischen 1 : 0,25 und 1 : 100 liegt.
5. Herbizide Mittel nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß das angegebene Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 5 und 1 : 50 liegt.
6. Herbizide Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß das angegebene Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 10 und 1 : 20 liegt.
7. Verwendung von Wirkstoffkombinationen nach Punkt 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Unkraut eingesetzt werden.
8. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, gekennzeichnet dadurch, daß man eine Wirkstoffkombination nach Punkt 1 bis 6 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

9. Verwendung von Pyridincarbonsäureamiden der Formel (II) nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Synergisten in Kombination mit Photosynthesehemmer-Herbiziden eingesetzt werden.
  
10. Verwendung von Pyridincarbonsäureamiden der Formel (II) nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Synergisten in Kombination mit dem herbiziden Wirkstoff 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on (Metribuzin) der Formel (I-A-1) nach Punkt 3 eingesetzt werden.