

Brevet N° **84476**du **17 novembre 1982**Titre délivré : **13 JUIN 1983**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

- La société dite: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN, 170-178 Müllerstrasse, à 1000 BERLIN 65, Allemagne (1)
Fédérale, représentée par Monsieur Jacques de Muyser, (2)
agissant en qualité de mandataire
dépose(nt) ce dix-sept novembre 1900 quatre-vingt-deux (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant: (4)
"Thiazolo- und [1,3] Thiazino [2,3-c] [1,2,4] Triazinone
mit selektiver herbizider Wirkung sowie Verfahren zur
Herstellung dieser Verbindungen".
2. la délégation de pouvoir, datée de BERLIN le 24 août 1982
3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 17 novembre 1982
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):
- Walter KLOSE, Beatestrasse 9 g, à 1000 BERLIN 27, (5)
Allemagne Fédérale
- Friedrich ARNDT, Mühlenfeldstrasse 10, à 1000 BERLIN 28,
Allemagne Fédérale
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brévet déposée(s) en (7) Allemagne Fédérale
le 17 novembre 1981 (No. P 31 46 299.5) (8)
au nom de la déposante
domicile
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (9)
35, bld. Royal
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à // mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du:

17 novembre 1982

à 15 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

A. 68007

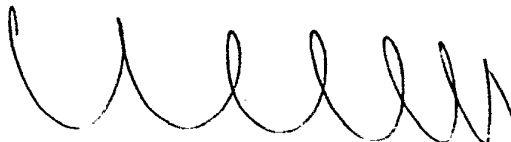
(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «réserve de priorité» — (3) agissant en qualité de mandataire — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet antérieur — (7) date du dépôt en toutes lettres — (8) date — (9) déposant — (10) date de la requête — (11) date de la délivrance

BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT

der Patent/~~Gbm.~~ - Anmeldung

In: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom: 17. November 1981



PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN

Betr.: "Thiazolo- und [1,3]Thiazino[2,3-c] [1,2,4] Triazinone mit selektiver herbizider Wirkung sowie Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen".

Der Text enthält:

Eine Beschreibung: Seite 12 bis 63

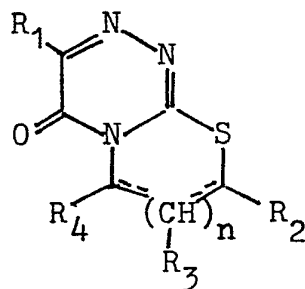
gefolgt von:

Patentansprüchen : Seite 1 bis 11



5 P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Selektive herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an mindestens einem Thiazolo- oder [1,3]Thiazino
[2,3-c][1,2,4]Triazinon der allgemeinen Formel



I

in der

- R_1 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochenen C_1-C_6 -Alkylrest, einen C_1-C_6 -Alkylcarbonsäurerest, einen Alkylcarbonsäurerest, einen gegebenenfalls ein oder mehrfach durch Alkyl substituierten C_3-C_8 -Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Alkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio und/oder Halogen und/oder die Nitrogruppe substituierten aromatischen oder aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest,
- R_2 Wasserstoff, einen C_1-C_6 -Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,
- R_3 Wasserstoff, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen Benzylrest oder die Hydroxylgruppe,

- 2 -

5 R_4 Wasserstoff, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen gegebenenfalls
substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen
Benzylrest, einen C_1-C_4 -Alkoxyrest oder die Hydroxyl-
gruppe und
n 0 oder 1 darstellen.

10

2. Selektive herbizide Mittel gemäß Anspruch 1, worin
 R_1 Methyl, Trimethylmethyl, Methylpropyl, n-Hexyl, Cyclo-
pentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Methylphenyl, Trimethyl-
methylphenyl, Methoxyphenyl, Fluorphenyl, Chlorphenyl,
15 Jodphenyl, Nitrophenyl, Benzyl oder Thienyl,
 R_2 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl,
 R_3 Wasserstoff, Methyl oder Hydroxyl,
 R_4 Wasserstoff, Methyl, Dimethylmethyl, Trimethylmethyl,
Phenyl, Benzyl oder Hydroxyl und
20 n 0 oder 1 darstellen.

3. 3-(4-Methylphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c]
[1,2,4]triazin-4-on

25 4. 3-Trimethylmethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]
triazin-4-on

5. 3-(4-Methoxyphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c]
[1,2,4] triazin-4-on

30

6. 3-(4-Chlorphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]
triazin-4-on

7. 3-Benzyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4] triazin-4-on

35

- 5 8. 3-Cyclohexyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]
triazin-4-on
9. 3-Thienyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-
-4-on
- 10 10. 3-(4-Methoxyphenyl)-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]thiazino
[2,3-c]-[1,2,4]triazin-4-on
11. 3-(4-Fluorphenyl)-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]thiazino-
15 [2,3-c][1,2,4]triazin-4-on

- 5 12. 3-(4-Nitrophenyl)-4,6,7,8-tetrahydro-4H- [1,3]thiazino-
[2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on
- 10 13. 3-Phenyl-4,6,7,8,-tetrahydro-4H- [1,3]-thiazino [2,3-c]
[1,2,4] triazin-4-on
14. 3-Cyclopentyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]-thiazino-
[2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on
- 15 15. 3-Trimethylmethyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H- [1,3]-thiazino-
[2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on
16. 3-Hexyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H- [1,3]-thiazino- [2,3-c]
[1,2,4]-triazin-4-on
- 20 17. 3-(4-Trimethylmethylphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo
[2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on
18. 3-(4-Jodphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]-
25 triazin-4-on
19. 3-Cyclopentyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]-
triazin-4-on
- 30 20. 3-(2-Methylpropyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c]
[1,2,4]-triazin-4-on
21. 3-Phenyl-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on

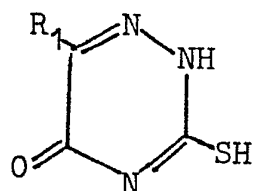
35

- 5 22. 3-Trimethylmethyl-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
23. 3-(2-Fluorphenyl)-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
24. 3-(2-Methylphenyl)-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
- 10 25. 3-Trimethylmethyl-6,7-dimethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo
[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
26. 3-Phenyl-6-methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo
15 [2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
27. 3-3,7-Diphenyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo
[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
- 20 28. 3-Phenyl-6-methyl-4H-thiazolo [2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
29. 3,6-Diphenyl-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
30. 3-Phenyl-6-hydroxy-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c][1,2,4]
25 triazin-4-on
31. 3-Phenyl-7-hydroxy-4,6,7,8-tetrahydro [1,3]thiazino-
[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on
- 30 32. 3-Phenyl-6-dimethylmethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c]
[1,2,4]triazin-4-on
33. 3-Phenyl-6-trimethylmethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c]
[1,2,4]triazin-4-on
- 35

- 5 34. 3-Phenyl-6-benzyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]
triazin-4-on
35. 3-Phenyl-7-methyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]thiazino
[2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on
- 10 36. Selektive herbizide Mittel gemäß Ansprüchen 1 und 2,
gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer
Verbindungen gemäß den Ansprüchen 3 bis 35.
- 15 37. Selektive herbizide Mittel gemäß Ansprüchen 1 und 2,
gekennzeichnet durch einen Gehalt an
- 3-Phenyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]-triazin-
4-on,
- 20 3-Methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]-triazin-
4-on
und/oder
3-Carbomethoxymethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]
triazin-4-on
- 25 38. Mittel gemäß Ansprüchen 1, 2, 36 oder 37 in Mischung mit
Träger- und/oder Hilfsstoffen.
- 30 39. Verfahren zur Herstellung von Thiazolo- und [1,3]Thiazino
[2,3-c] [1,2,4] Triazinonen gemäß Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man

5

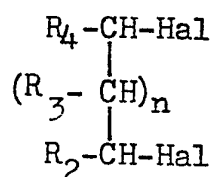
a) Verbindungen der allgemeinen Formel



II

10

mit Verbindungen der allgemeinen Formel

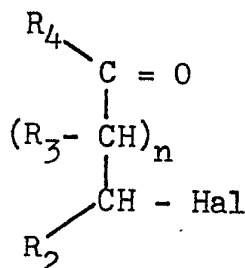


III

15

oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel

20

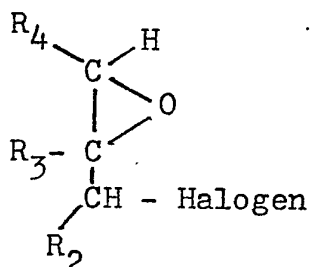


IV

25

oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel

30



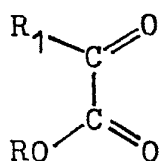
V

35

5 in Gegenwart von Basen umgesetzt und gewünschtenfalls
säulenchromatographisch in die Isomeren trennt oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel

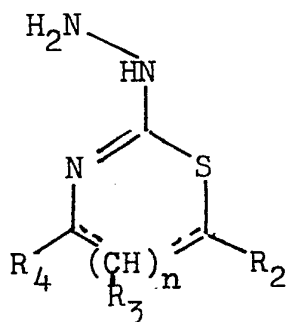
10



VI

mit Verbindungen der allgemeinen Formel

15



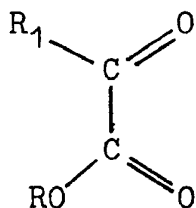
VII

20

zur Reaktion bringt oder

25

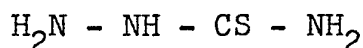
c) Verbindungen der allgemeinen Formel



VI

30

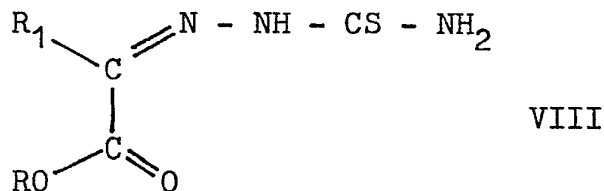
mit Thiosemicarbazid der Formel



VII

35

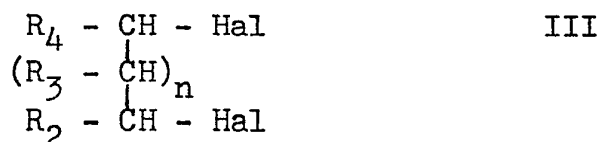
5 zu Verbindungen der allgemeinen Formel



10

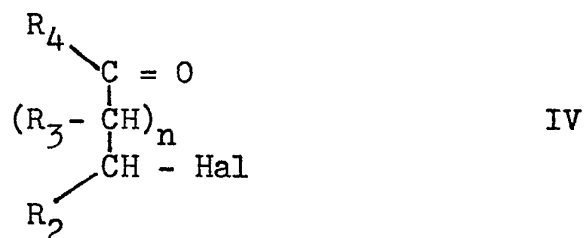
umsetzt und diese dann in Gegenwart von Basen mit Verbindungen der allgemeinen Formel

15



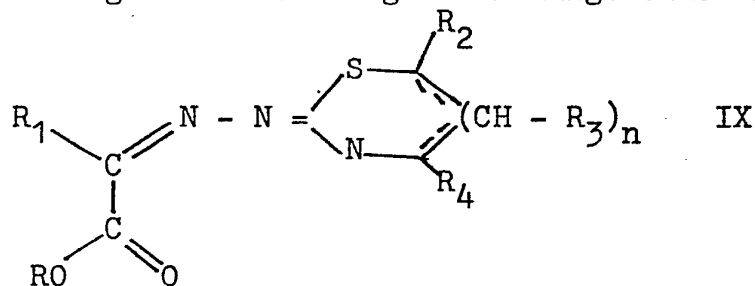
oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel

20



25

unter Bindung von Verbindungen der allgemeinen Formel



30

zur Reaktion bringt, welche in Gegenwart von basischen

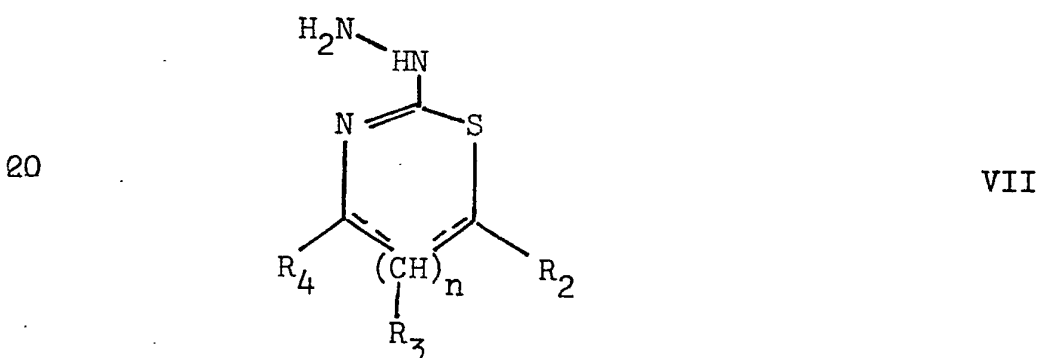
35

5 Katalysatoren zu den gewünschten Verfahrensprodukten
der allgemeinen Formel I cyclisiert oder daß man

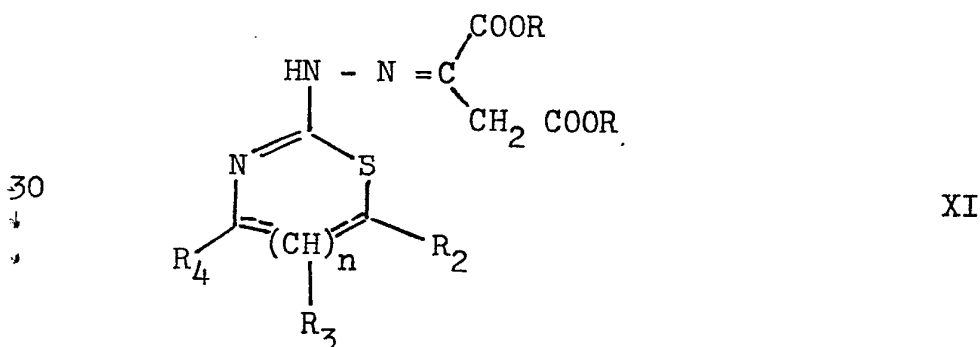
d) - sofern R_1 einen C_1 - C_6 -Alkylcarbonsäurerest oder einen
10 C_1 - C_6 -Alkylcarbonsäureesterrest darstellt -
Acetylendicarbonsäuren oder deren Ester der allgemeinen
Formel



15 mit Verbindungen der allgemeinen Formel

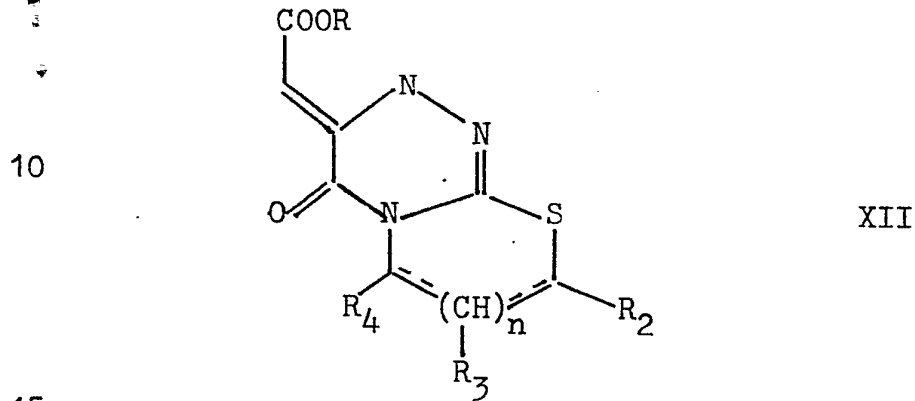


25 unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel



35 umsetzt, diese in Gegenwart von Basen zu Verbindungen der

5 allgemeinen Formel



15 cyclisiert, welche zu den gewünschten Verfahrensprodukten
der allgemeinen Formel I isomerisiert werden, worin R_1 ,
 R_2 , R_3 , R_4 und n die oben genannte Bedeutung haben und
 R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt.

20

25

30

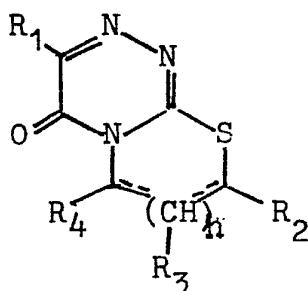
35

Die Erfindung betrifft Thiazolo- und [1,3]Thiazino[2,3-c]
[1,2,4]Triazinone mit selektiver herbizider Wirkung sowie
Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.

Triazinone mit herbizider Wirkung sind bereits bekannt
(BE-PS 69 70 83; BE-PS 79 98 54). Das Problem einer guten
herbiziden Wirkung gegen Problemunkräuter bei gleichzeitiger
guter Verträglichkeit gegen mehrere landwirtschaftliche Haupt-
kulturen, die in Fruchtfolge stehen, lösen diese Herbizide
jedoch nicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Entwicklung eines
Mittels, welches gegen schwer bekämpfbare Unkräuter in mehre-
ren landwirtschaftlichen Hauptkulturen ohne deren Schädigung
verwendet werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Thiazolo- und
[1,3]Thiazino[2,3-c] [1,2,4]Triazinone der allgemeinen Formel



I

in der

R_1 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Sauer-
stoff- oder Schwefelatome unterbrochenen C_1 - C_6 -Alkyl-
rest, einen Alkylcarbonsäure oder -esterrest, einen
gegebenenfalls ein oder mehrfach durch Alkyl substituierten
 C_3 - C_8 -Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehr-

- 5 fach durch C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Alkoxy und/oder
 C_1-C_4 -Alkylthio und/oder Halogen und/oder die Nitrogruppe
substituierten aromatischen oder aromatisch-aliphatischen
Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen Kohlen-
wasserstoffrest,
- 10 R_2 Wasserstoff, einen C_1-C_6 -Alkylrest oder einen gegebenen-
falls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,
 R_3 Wasserstoff, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen gegebenenfalls
substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen
Benzylrest oder die Hydroxylgruppe,
- 15 R_4 Wasserstoff, einen C_1-C_6 -Alkylrest, einen gegebenenfalls
substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen
Benzylrest, einen C_1-C_4 -Alkoxyrest oder die Hydroxylgruppe
und
n 0 oder 1 darstellen.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich überraschen-
derweise hervorragend zur Bekämpfung von Problemunkräutern
bei einer Verträglichkeit insbesondere für Sojabohnen,
Kartoffeln, Baumwolle, Mais und Weizen übertreffen hierin die
25 bekannten Mittel. Mit diesen Eigenschaften verbindet sich
eine große technische Fortschrittlichkeit.

25

Es ist bekannt, daß aus ökonomischen Gründen die wichtigsten
landwirtschaftlichen Kulturen mehr und mehr in enger Frucht-
folge miteinander gestellt werden. Bezüglich der Unkraut-
30 flora hat das zur Folge, daß sich mehr und mehr spezifische
Begleitflora entwickeln. Wenn darunter, was fast die Regel
ist, sich Unkräuter befinden, die mit dem heutigen Stand
der Technik auf dem Gebiet der Unkrautbekämpfung schwer be-

35

5 kämpfbar sind, so entstehen Bedingungen, die leicht zur
Dominanz solcher Arten führen. Dem Problem versucht man zum
Beispiel zu begegnen, indem man mit vollen oder sogar über-
höhten Herbizidaufwandmengen die Bekämpfung versucht. Dadurch
werden oft Schäden an der Kultur verursacht. Da die bekann-
10 ten Herbizide auch residual über den Boden auf die Folgekul-
tur einwirken können, entstehen auch an dieser oft Schäden.
Gewünscht wird daher von einem fortschrittlichen Herbizid
eine gute Aktivität gegen Problemunkräuter bei gleichzeiti-
ger guter Verträglichkeit gegen mehrere landwirtschaftliche
15 Hauptkulturen, die in Fruchtfolge stehen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen erfüllen diese Anforde-
rungen und zeichnen sich durch eine überraschend gute Verträglichkeit gegenüber den oben genannten Kulturen aus, wobei
20 sie sowohl im Vorauflaufverfahren als auch im Nachauflauf-
verfahren eingesetzt werden können.

Die herbizide Wirkung erstreckt sich gegen viele Unkrautar-
ten. Als gut bekämpfbare Problemunkrautarten werden Abutilon
25 theophrastii, Ipomoea ssp., Solanum ssp., Viola ssp., Echino-
chloa crus galli, Setaria ssp. und Digitaria ssp. genannt.

Die Anwendung kann durch Einarbeitung in den Boden vor der
Kultursaat oder im Vor- beziehungsweise Nachauflauf erfolgen.
30

Die Aufwandmengen betragen für eine selektive Unkrautbe-
kämpfung etwa 0,1 bis 5 kg Wirkstoff/ha.

In höheren Aufwandmengen können die Verbindungen auch zur
35 totalen Unkrautbekämpfung verwendet werden.

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in niederen Auf-
wandmengen auch die natürliche Entwicklung der Pflanzen ver-
ändern zum Erreichen verschiedener landwirtschaftlich oder
gärtnerisch merkbarer Eigenschaften. Es ist verständlich,
daß nicht jede Verbindung gleiche regulierende Wirkungen
10 bei jeder Pflanzenart und abhängig von Anwendungsart, Anwen-
dungstermin oder Anwendungskonzentration hervorruft. Im all-
gemeinen ist die Steuerung des natürlichen Pflanzenwachstums
visuell zu erkennen an Veränderungen von Größe, Form, Farbe
oder Struktur der behandelten Pflanze oder ihrer Teile. Bei-
15 spielhaft werden folgende, durch die erfindungsgemäßen Ver-
bindungen verursachten Entwicklungsveränderungen der Pflanzen
genannt:

20 Hemmung des vertikalen Wachstums,
Hemmung der Wurzelentwicklung,
Intensivierung der Belegung von Pflanzenfarbstoffen,
Entblätterung.

25 Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich in den
beschriebenen Eigenschaften insbesondere diejenigen aus, bei
denen in der oben angeführten allgemeinen Formel I R_1 einen
 C_1 - C_6 -Alkylrest, wie zum Beispiel Methyl, Trimethylmethyl,
Äthyl, Propyl, Isopropyl, Methylpropyl, n-Butyl, Isobutyl,
tert.-Butyl, 2,2-Dimethyl-1-Propyl, n-Pentyl oder n-Hexyl,
30 einen Essigsäuremethylesterrest; gegebenenfalls durch Alkyl
substituierte C_3 - C_8 -Cycloalkylreste, wie zum Beispiel Cyclo-
propyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl oder Cyclo-
octyl; gegebenenfalls substituierte aromatische Kohlenwasser-
stoffreste, wie zum Beispiel Phenyl, 4-Trimethylmethylphenyl,
35

- 16 -

5 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Methoxy-
phenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Jodphenyl, 2-Chlor-
phenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl,
3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl,
einen aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie
10 zum Beispiel Benzyl oder 4-Chlorbenzyl, einen heterocyclischen
Kohlenwasserstoffrest, wie zum Beispiel Thienyl oder 2-Furyl;
 R_2 , R_3 und/oder R_4 Wasserstoff, einen C_1 - C_6 -Alkylrest, wie
zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Iso-
butyl, tert.-Butyl, 2,2-Dimethyl-1-Propyl, n-Pentyl oder n-
15 Hexyl, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Koh-
lenwasserstoffrest, wie zum Beispiel Phenyl, 2-Methylphenyl,
3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 4-Methoxy-
phenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlor-
phenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3-Nitrophenyl oder 4-Nitrophenyl
20 und R_3 und/oder R_4 außerdem einen C_1 - C_4 -Alkoxyrest, wie zum
Beispiel Methoxy, Äthoxy, Propoxy oder n-Butoxy, oder die
Hydroxylgruppe und n Null oder 1 bedeuten.

25 Mit herausragender Wirkung zeichnen sich von diesen Verbin-
dungen diejenigen aus, bei denen
 R_1 Methyl, Trimethylmethyl, Methylpropyl, n-Hexyl, Cyclopentyl,
Cyclohexyl, Phenyl, Methylphenyl, Trimethylmethylphenyl,
Methoxyphenyl, Fluorphenyl, Jodphenyl, Chlorphenyl, Nitro-
phenyl, Benzyl oder Thienyl,
30 R_2 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl,
 R_3 Wasserstoff, Methyl oder Hydroxyl,
 R_4 Wasserstoff, Methyl, Dimethylmethyl, Trimethylmethyl,
Phenyl, Benzyl oder Hydroxyl und
n 0 oder 1 darstellen.

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein,
in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen ange-
wendet werden.

10 Je nach dem gewünschten Zweck bieten sich hierzu zum Beispiel
die folgenden herbiziden Wirkstoffe an, die gegebenenfalls
auch erst unmittelbar vor der Anwendung den erfindungsge-
mäßigen Verbindungen zugesetzt werden können:

substituierte Anilide
15 substituierte Aniline
substituierte Aryloxycarbonsäuren sowie deren Salze, Ester
und Amide
substituierte Äther
substituierte Arsonsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide
20 substituierte Benzimidazole
substituierte Benzthiadiazinondioxide
substituierte Benzoxazine
substituierte Benzoxazinone
substituierte Biurete
25 substituierte Chinoline
substituierte Carbamate
substituierte aliphatische Carbonsäuren sowie deren Salze,
Ester und Amide
substituierte N-Arylsulfonyl-N'-triazinyl-harnstoffderivate

30.

35

- 5 substituierte aromatische Carbonsäuren sowie deren Salze,
Ester und Amide
substituierte Carbamoylalkyl-thiol- oder dithiophosphate
substituierte Chinazoline
substituierte Cycloalkylamidocarbonthiolsäuren sowie deren
10 Salze, Ester und Amide
substituierte Cycloalkylcarbonamido-thiazole
substituierte Dicarbonsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide
substituierte Dihydrobenzofuranylsulfonate
substituierte Disulfide
15 substituierte Dipyridyliumsalze
substituierte Dithiocarbamate
substituierte Dithiophosphorsäuren sowie deren Salze, Ester
und Amide
substituierte Harnstoffe
20 substituierte Hexahydro-1H-carbothioate
substituierte Hydantoine
substituierte Hydrazide
substituierte Hydrazoniumsalze
substituierte Isoxazolpyrimidone
25 substituierte Imidazole
substituierte Isothiazolpyrimidone
substituierte Ketone
substituierte Naphtochinone
substituierte aliphatische Nitrile
30 substituierte aromatische Nitrile
substituierte Oxadiazole
substituierte Oxadiazinone
substituierte Oxadiazolidindione
substituierte Oxadiazindione
35 substituierte Phenole sowie deren Salze und Ester
substituierte Phosphorsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide

- 5 substituierte Phosphoniumchloride
substituierte Phosphonalkylglyzine
substituierte Phosphite
substituierte Phosphorsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide
- 10 substituierte Piperidine
substituierte Pyrazole
substituierte Pyrazolalkylcarbonsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide
substituierte Pyrazoliumsalze
- 15 substituierte Pyrazoliumalkylsulfate
substituierte Pyridazine
substituierte Pyridazone
substituierte Pyridincarbonsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide
- 20 substituierte Pyridine
substituierte Pyridincarboxylate
substituierte Pyridinone
substituierte Pyrimidine
substituierte Pyrimidone
- 25 substituierte Pyrrolidincarbonsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide
substituierte Pyrrolidine
substituierte Pyrrolidone
substituierte Arylsulfonsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide
- 30 substituierte Styrole
substituierte Tetrahydro-oxadiazindione
substituierte Tetrahydro-oxadiazoldione
substituierte Tetrahydromethanoindene
- 35 substituierte Tetrahydro-diazol-thione
substituierte Tetrahydro-thiadiazin-thione

- 5 substituierte Tetrahydro-thiadiazoldione
substituierte Thiadiazole
substituierte aromatische Thiocarbonsäureamide
substituierte Thiocarbonsäuren sowie deren Salze, Ester
und Amide
- 10 substituierte Thiolcarbamate
substituierte Thioharnstoffe
substituierte Thiophosphorsäuren sowie deren Salze, Ester
und Amide
substituierte Triazine
- 15 substituierte Triazole
substituierte Uracile
substituierte Uretidindione

20

Außerdem könne auch andere Zusätze verwendet werden, zum Beispiel nicht phytotoxische Zusätze, die bei Herbiziden eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben, wie Netzmittel, Emulgatoren, Lösungsmittel und ölige Zusätze.

25

Zweckmäßig werden erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln, angewandt.

30

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol,

35

- 21 -

5 Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxyd,
Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfractionen.

10 Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel
Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attapulgit, Kalkstein,
Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

15 An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen, zum Beispiel
Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylen-alkylphenoläther,
Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren
und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate
sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

20 Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den
verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren.
Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 5 bis 95 Gewichts-
prozente Wirkstoffe, etwa 95 bis 5 Gewichtsprozente flüssige
oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Ge-
wichtsprozente oberflächenaktive Stoffe.

25 Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen,
zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von
etwa 100 bis 5000 Liter / ha. Eine Anwendung der Mittel im
sogenannten Low-Volume- und Ultra-low-Volume-Verfahren ist
ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten
Mikrogranulaten.

30 Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die
folgenden Bestandteile eingesetzt:

35

- 22 -

5 A. Spritzpulver

a) 80 Gewichtsprozent Wirkstoff

15 Gewichtsprozent Kaolin

5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf Basis
des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-aurins und
des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure.

10 b) 50 Gewichtsprozent Wirkstoff

40 Gewichtsprozent Tonmineralien

5 Gewichtsprozent Zellpech

5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der
Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Lignin-
sulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläthern.

15 c) 20 Gewichtsprozent Wirkstoff

70 Gewichtsprozent Tonmineralien

5 Gewichtsprozent Zellpech

5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der
Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Lignin-
sulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläthern.

20 d) 5 Gewichtsprozent Wirkstoff

80 Gewichtsprozent Tonsil

25 10 Gewichtsprozent Zellpech

5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der
Basis eines Fettsäurekondensationsproduktes.

B. Emulsionkonzentrat

30 20 Gewichtsprozent Wirkstoff

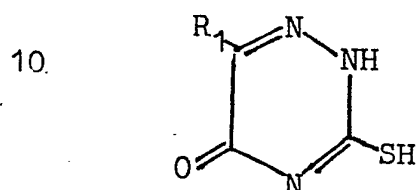
40 Gewichtsprozent Xylol

35 Gewichtsprozent Dimethylsulfoxid

5 Gewichtsprozent Mischung von Nonylphenylpolyoxy-
äthylen oder Calciumdodecylbenzolsulfonat.

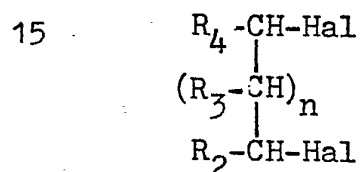
5 Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen können zum Beispiel hergestellt werden, indem man

a) Verbindungen der allgemeinen Formel



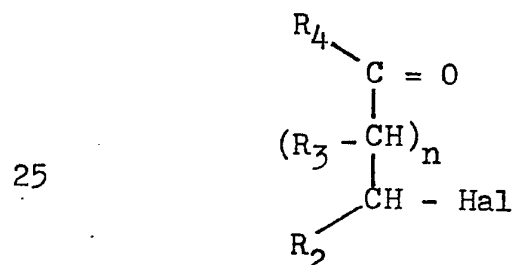
II

mit Verbindungen der allgemeinen Formel



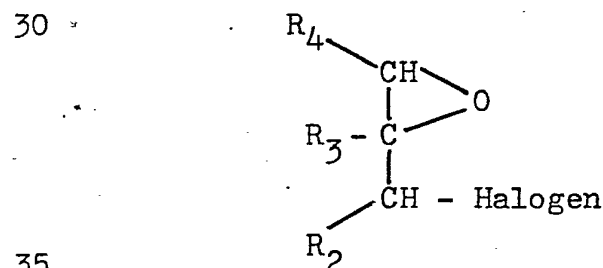
III

20 oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel



IV

oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel

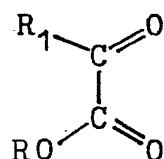


V

35

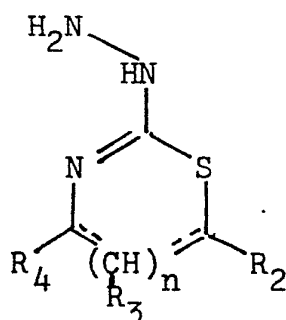
in Gegenwart von Basen umgesetzt und gewünschtenfalls säulenchromatographisch in die Isomeren trennt oder

b) Verbindungen der allgemeinen Formel



VI

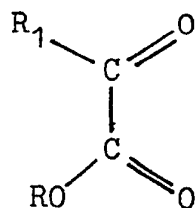
mit Verbindungen der allgemeinen Formel



VII

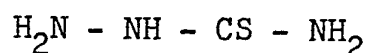
zur Reaktion bringt oder

c) Verbindungen der allgemeinen Formel



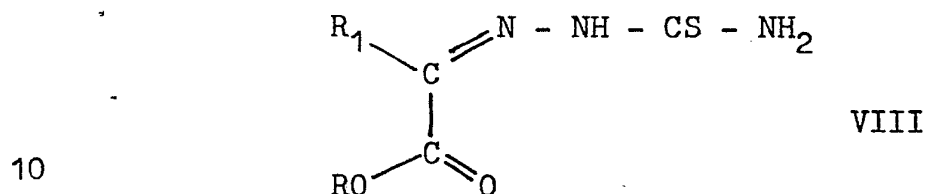
VI

mit Thiosemicarbazid der Formel

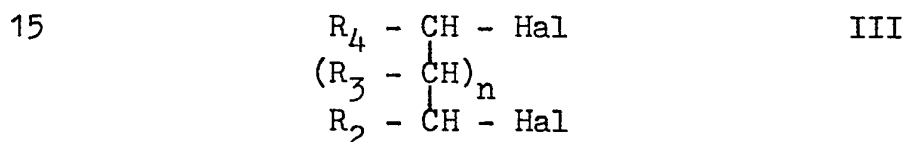


VII

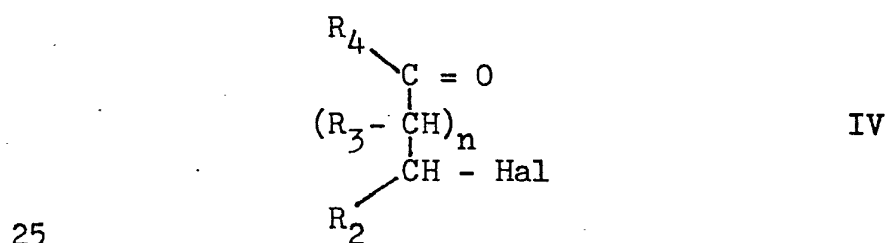
5 zu Verbindungen der allgemeinen Formel



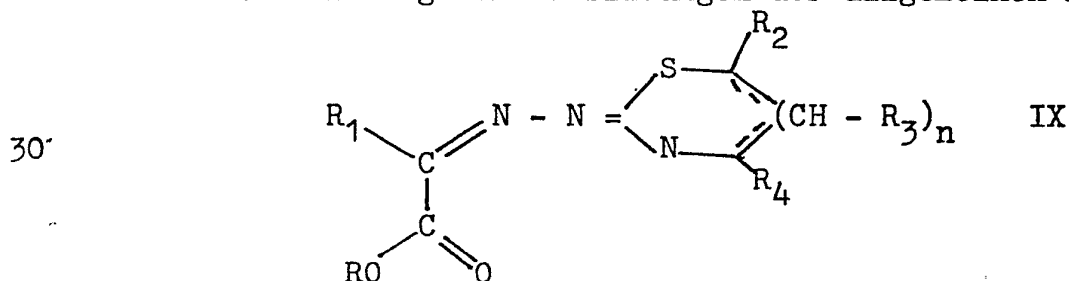
umsetzt und diese dann in Gegenwart von Basen mit Verbindungen der allgemeinen Formel



oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel



unter Bindung von Verbindungen der allgemeinen Formel



zur Reaktion bringt, welche in Gegenwart von basischen

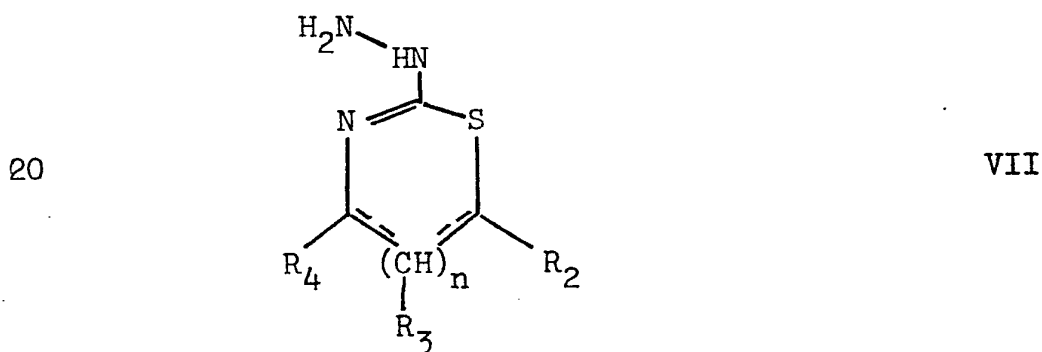
35

5 Katalysatoren zu den gewünschten Verfahrensprodukten
der allgemeinen Formel I cyclisiert oder daß man

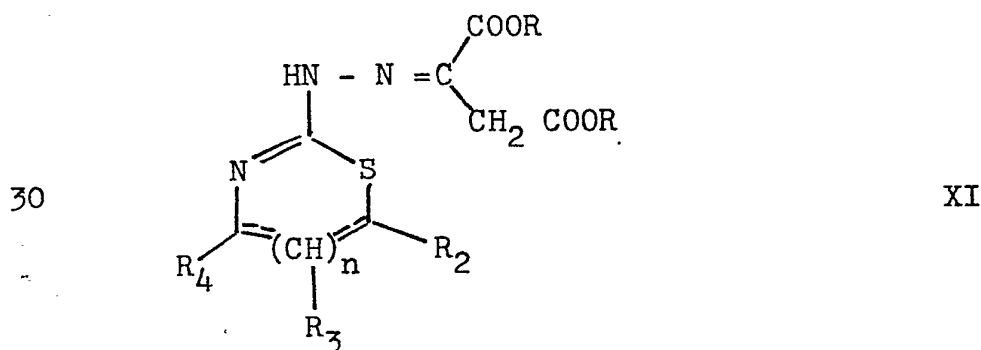
d) - sofern R_1 einen C_1 - C_6 -Alkylcarbonsäurerest oder einen
10 C_1 - C_6 -Alkylcarbonsäureesterrest darstellt -
Acetylendicarbonsäuren oder deren Ester der allgemeinen
Formel



15 mit Verbindungen der allgemeinen Formel

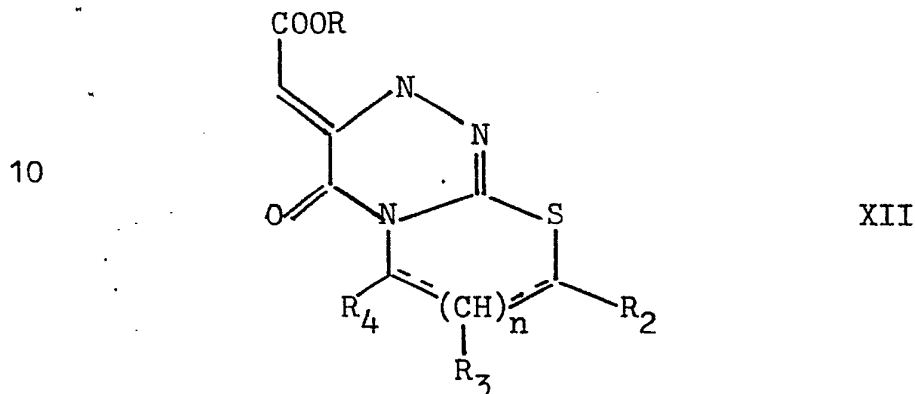


25 unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel



35 umsetzt, diese in Gegenwart von Basen zu Verbindungen der

5 allgemeinen Formel



15 cyclisiert, welche zu den gewünschten Verfahrensprodukten
der allgemeinen Formel I isomerisiert werden, worin R_1 ,
 R_2 , R_3 , R_4 und n die oben genannte Bedeutung haben und
 R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellt.

20

25

30

35

5 Die Ausgangsprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

10 Die Umsetzung der Reaktionspartner erfolgt zwischen 0° und 120° C, im allgemeinen jedoch zwischen Raumtemperatur und Rückflußtemperatur des entsprechenden Reaktionsgemisches.

Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 72 Stunden.

15 Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen werden die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Geeignete Reaktionsmedien sind gegenüber den Reaktanden inerte Lösungsmittel. Die Wahl der Lösungs- beziehungsweise Suspensionsmittel richtet sich nach dem Einsatz der entsprechenden Ausgangsverbindungen und der angewandten Säureakzeptoren beziehungsweise Basen. Als Lösungs- beziehungsweise
20 Suspensionsmittel seien beispielsweise genannt Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrol-
25 äther, Cyclohexan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol und Xylol, Carbonsäurenitrile, wie Acetonitril, und Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid.

30 Als Säureakzeptoren eignen sich organische Basen, wie zum Beispiel Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin und Pyridinbasen oder anorganische Basen, wie Oxide, Hydroxide und Carbonate der Erdalkali- und Alkalimetalle. Flüssige Basen wie Pyridin können gleichzeitig als Lösungsmittel eingesetzt werden.

35

- 29 -

5 Die nach den oben genannte Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck oder durch Ausfällen mit
10 Wasser.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel farb- und geruchlose kristalline Körper dar, die schwerlöslich in Wasser und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind, mäßig bis
15 gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, Ketonen, wie Aceton, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid, Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid, Carbonsäurenitrilen, wie Acetonitril, und niederen Alkoholen, wie Methanol und Äthanol.

20 Als Lösungsmittel zur Umkristallisation bieten sich insbesondere Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Toluol, Acetonitril und Essigester an.

25 Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

30

35

- 30 -

Formular-Nr.: 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 B e i s p i e l 1

302 g (3,6 Mol) Natriumhydrogencarbonat und 137,5 g (0,72 Mol) Dibromethan werden in 700 ml 2-Propanol eingetragen und diese Suspension wird zum Rückfluß erhitzt. In diese siedende
10 Mischung wird ein Gemisch, bestehend aus 61 g (0,36 Mol) 3-Mercapto-6-(4-methylphenyl)-4,5-dihydro-[1,2,4]triazin-5-on, 146 ml 10%ige Natronlauge und 1500 ml 60 %iges wäßriges 2-Propanol getropft. Anschließend wird 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt, vom ungelösten Natriumhydrogencar-
15 bonat abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der erhaltene feste Rückstand wird mit 500 ml 5 %iger Natronlauge gewaschen und erneut filtriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel, Laufmittel Essig-
20 ester, getrennt. Man erhält 28,8 g (32 % der Theorie) 3-(4-Methylphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on.

Fp.: 193° C

25

5 Beispiel 2

480 g (0,21 Mol) 3-Mercapto-6-(4-methoxyphenyl)-4,5-dihydro-
[1,2,4]triazin-5-on und 100 g (0,5 Mol) 1,3-Dibrompropan
werden analog den im Beispiel 1 aufgeführten Reaktionsbe-
10 dingungen umgesetzt. Nach chromatographischer Trennung wer-
den 7,7 g (14 % der Theorie) 3-(4-Methoxyphenyl)-4,6,7,8-
tetrahydro-4H-[1,3]thiazino[2,3-c]-[1,2,4]triazin-4-on er-
halten.

15 Fp.: 181° C

5 B e i s p i e l 3

18,5 g (0,1 Mol) 3-Mercapto-6-trimethylmethyl-4,5-dihydro-
[1,2,4]triazin-5-on , 432 g (0,2 Mol) 2,3-Dibrombutan und
258 g (0,2 Mol) Ethyldiisopropylamin werden in 200 ml
10 Acetonitril gelöst und 48 Stunden auf Rückflußtemperatur
erhitzt. Es wird in Eiswasser gegossen und der ausgefallene
Niederschlag abfiltriert und durch Chromatographie an Kiesel-
gel, Laufmittel Essigester, getrennt. Man erhält 8,1 g
(34 % der Theorie) 3-Trimethylmethyl-6,7-dihydro-6,7-dimethyl-
15 4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]triazin-4-on.

Fp.: 134° C

20

5 B e i s p i e l 4

19,8 g (0,1 Mol) 2-Hydrazino-4,5-dihydro-thiazolhydrobromid
werden in 200 ml Ethanol gelöst, nacheinander mit 20 ml
10 %iger wäßriger Natronlauge und 23,4 g (0,1 Mol) 4-Tri-
10 methylmethylphenyl-glyoxylsäureethylester versetzt, 4 Stun-
den auf Rückflußtemperatur erhitzt, in Eiswasser gegossen,
den ausfallenden Niederschlag abfiltriert und aus Essig-
ester umkristallisiert. Man erhält 18,5 g (65 % der Theorie)
3-(4-Trimethylmethylphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c]
15 [1,2,4]triazin-4-on.

Fp.: 203° C

20

5 B e i s p i e l 5

19,6 g (0,1 Mol) 2-Hydrazinotiazolhydrobromid und 16,4 g
(0,1 Mol) Phenylglyoxylsäuremethylester werden analog Bei-
spiel 3 zur Reaktion gebracht. Erhalten werden 9,8 g (43 %
10 der Theorie) 3-Phenyl-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on.

Fp.: 181° C

15



5 Beispiel 6

12,9 g (0,1 Mol) 2-Hydrazino-2,4,5,6-tetrahydro-2H-[1,3]
thiazin und 16,4 g (0,1 Mol) Phenylglyoxylsäuremethylester
werden analog Beispiel 3 zur Reaktion gebracht. Erhalten
10 werden 18,4 g (75 % der Theorie) 3-Phenyl-4,6,7,8-tetrahydro-
4H-[1,3]thiazino[2,3-c][1,2,4]triazin-6-on.

Fp.: 155° C

15

5 B e i s p i e l 7

20,5 g (0,1 Mol) 3-Mercapto-6- phenyl -4,5-dihydro-
[1,2,4]triazin-5-on, 18,4 g (0,2 Mol) Chloraceton und 80 ml
10 %ige wäßrige Natriumhydroxidlösung werden in 250 ml Ethanol
10 3 Stunden bei 60° C gerührt. Es wird mit verdünnter Salz-
säure angesäuert und die Reaktionslösung gekühlt. Der aus-
gefallene Niederschlag wird abfiltriert und durch Säulen-
chromatographie an Kieselgel, Laufmittel, Aceton/Petrolether
(1 : 1) getrennt. Es werden 5,10 g (21 % der Theorie)
15 3- Phenyl-6-methyl-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on
erhalten.

Fp.: 158° C

20

- 37 -

5 B e i s p i e l 8

Analog Beispiel 7 werden 20,5 g (0,1 Mol) 3-Mercapto-6-phenyl-4,5-dihydro [1,2,4]triazin-5-on mit 39,8 g (0,2 Mol) Bromacetophenon umgesetzt. Nach säulenchromatographischer
10 Trennung erhält man 4,58 g (15 % der Theorie) 3,6-Diphenyl-4H-thiazolo-[2,3-c] [1,2,4]triazin-4-on.

Fp.: 125° C

15

20

25

30

35

- 38 -

5 B e i s p i e l 9

20,4 g (0,1 Mol) 3-Mercapto-6-phenyl-4,5-dihydro-[1,2,4]
triazin-5-on werden in 100 ml Dioxan plus 100 ml Dimethyl-
formamid gelöst, mit 20 ml einer 50 %igen Chloracetaldehyd-
10 lösung versetzt und 6 Stunden bei 60° C gerührt. Die Reak-
tionsmischung wird in Eiswasser eingetragen, der ausge-
fallene Niederschlag durch Säulenchromatographie, Laufmittel
Essigester/Methanol (9 : 1), getrennt. Man erhält 3,7 g
15 (15 % der Theorie) 3-Phenyl-6-hydroxy-6,7-dihydro-4H-thia-
zolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on.

Fp.: 213° C

20

5 B e i s p i e l 10

15 g (0,073 Mol) 3-Mercapto-6-phenyl-4,5-dihydro-[1,2,4]
triazin-5-on werden in der Wärme in 800 ml Acetonitril ge-
löst, mit 13,5 g (0,15 Mol) Epichlorhydrin und 14,85 g
10 (0,115 Mol) Ethyldiisopropylamin versetzt und 16 Stunden
bei 60° C zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch
wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand durch Säulen-
chromatographie an Kieselgel (System Essigester/Ethanol
9 : 1) getrennt. Man erhält 3,6 g (19 % der Theorie)
15 3-Phenyl-7-hydroxy-4,6,7,8-tetrahydro [1,3]thiazino-[2,3-c]
[1,2,4]triazin-4-on mit Schmelzpunkt 181° C.

20

25

30

35

- 40 -

5 B e i s p i e l 11

15 g (0,1 Mol) Phenylglyoxylsäure werden in 1 Liter Ethanol
gelöst. Dazu wird eine Lösung von 9,1 g (0,1 Mol) Thiosemi-
carbazon in 500 ml 5 %iger wäßriger Essigsäure gegeben und
10 diese Reaktionslösung 15 Minuten bei 90° C gerührt. Nach
dem Erkalten wird im Vakuum die Hälfte des Lösungsmittels
abgezogen, der ausgefallene Niederschlag filtriert, mit
Wasser gewaschen und bei 50° C getrocknet. Das erhaltene
Thiosemicarbazon wird dann ohne weitere Reinigung in 120 ml
15 einer 5 %igen Sodalösung gelöst, mit 9,2 g (0,1 Mol) Chlor-
aceton in 50 ml Ethanol versetzt und 2 Stunden bei 60° C
gerührt. Es wird abgekühlt, mit 10 %iger Salzsäure angesäuert
und der ausgefallene Niederschlag filtriert. Der Niederschlag
wird in einem Gemisch aus 200 ml Pyridin/Acetanhydrid (1 : 1)
20 gelöst und 3 Stunden bei 60° C gerührt. Das Reaktionsgemisch
wird in 500 ml Eiswasser gegossen, der ausgefallene Nieder-
schlag filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Essigester
umkristallisiert. Man erhält 12,9 g (53 % der Theorie) 3-
25 Phenyl-6-methyl-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on mit
Schmelzpunkt 158° C.

5 In analoger Weise wie in den Beispielen beschrieben, lassen sich unter Verwendung entsprechender Ausgangsprodukte die folgenden Verbindungen herstellen.

10	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
	3-Trimethylmethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 122° C
15	3-(4-Methoxyphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 188° C
	3-(4-Chlorphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 184° C
20	3-Benzyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 135° C
	3-Cyclohexyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 178° C
25	3-Thienyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 203° C
30	3-(4-Fluorphenyl)-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3] thiazino-[2,3-c][1,2,4]-triazin-4-on	Fp.: 203° C
35	3-(4-Nitrophenyl)-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]thiazino-[2,3-c][1,2,4]-triazin-4-on	Fp.: 236° C

5	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
	3-Cyclopentyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]-thiazino- [2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on	Fp.: 183° C
10	3-Trimethylmethyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]-thiazino- [2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on	Fp.: 148° C
	3-Hexyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]-thiazino-[2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on	Fp.: 121° C
15	3-(4-Jodphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]- triazin-4-on	Fp.: 215° C
20	3-Cyclopentyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]- triazin-4-on	Fp.: 171° C
	3-(2-Methylpropyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on	Fp.: 154° C
25	3-Trimethylmethyl-4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 151° C
	3-(2-Fluorphenyl)-4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 181° C
30	3-(2-Methylphenyl)-4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 150° C
	3-Phenyl-6-methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 114° C
35		

5	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
	3-Phenyl-6-dimethylmethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 132° C
10	3-Phenyl-6-trimethylmethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 130° C
	3-Phenyl-6-benzyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 115° C
15	3,7-Diphenyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 124° C
20	3-Phenyl-7-methyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]thiazino[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 138° C
	3-Cyclohexyl-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 125° C
25	3-Trimethylmethyl-6-methyl-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 128° C
30	3-Trimethylmethyl-6-methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 112° C
	3-Ethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 100° C
35	3-Isopropyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 70° C

5	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
	1-(6,7-Dihydro-4-oxo-4H-thiazolo[2,3-c]-[1,2,4]triazin-3-yl)-ameisensäure-ethyl-ester	Fp.: 105° C
10	2-(6,7-Dihydro-4-oxo-4H-thiazolo[2,3-c]-[1,2,4]triazin-3-yl)-propionsäure-ethyl-ester	Fp.: 110° C
15	3-Phenyl-6-ethyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 179° C
	3,7-Diphenyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 170° C
20	3-Phenyl-6,7-dimethyl-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 155° C
25	3-(4-Fluorphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 189° C
	3-(2,4-Dichlorphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 242° C
30	3-(2,4-Dichlorphenyl)-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 181° C
	3-(2,4-Dichlorphenyl)-6-methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 156° C
35	3-(5-Chlor-2-thienyl)-6,7-dihydro-4H-[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	Fp.: 195° C

5	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
---	-----------------------	----------------------------

10	3-(2,5-Dichlor-3-thienyl)-6,7-dihydro- 4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	Fp.: 176° C
----	--	----------------

10

15

20

25

30

35

- 46 -

- 5 Im folgenden wird die Herstellung weiterer, an sich bereits bekannter Verbindungen beschrieben, die erfindungsgemäß verwendet werden können.

10

15

20

25

30

35



- 47 -

5. B e i s p i e l 12

302 g (3,6 Mol) Natriumhydrogencarbonat und 137,5 g (0,72 Mol) Dibromethan werden in 700 ml 2-Propanol eingetragen und diese Suspension wird zum Rückfluß erhitzt. In diese siedende
10 Mischung wird ein Gemisch, bestehend aus 73,8 g (0,36 Mol) 3-Mercapto-6-phenyl-4,5-dihydro- [1,2,4] triazin-5-on, 146 ml 10%ige Natronlauge und 1500 ml 60 %iges wäßriges 2-Propanol getropft. Anschließend wird 2 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt, vom ungelösten Natriumhydrogencarbonat abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der
15 erhaltene feste Rückstand wird mit 500 ml 5 %iger Natronlauge gewaschen und erneut filtriert. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel, Laufmittel Essigester, getrennt. Man erhält 28,8 g (34 % der Theorie)
20 3-Phenyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on

Fp.: Schmelzpunkt 135° C

5 Beispiel 13

Analog Beispiel 8 werden 14,3 (0,1 Mol) 3-Mercapto-6-methyl-
4,5-dihydro[1,2,4]triazin-5-on zu 7,4 g (44 % der Theorie)
3-Methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on
10 umgesetzt.

Fp.: 171° C

15

5 B e i s p i e l 14

19,8 g (0,1 Mol) 2-Hydrazino-4,5-dihydrothiazol-hydrobromid
werden in 200 ml Ethanol gelöst, nacheinander mit 80 ml
10 %iger wäßriger Natronlauge und 10,2 (0,1 Mol) Brenztrauben-
10 säuremethylester versetzt, einmal aufgekocht und dann abge-
kühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und
aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Erhalten werden
11,0 g (65 % der Theorie) 3-Methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo
[2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on.

15 Fp.: 171° C

20

5 Beispiel 15

Analog Beispiel 10 werden 16,4 g (0,1 Mol) Phenylglyoxylsäuremethylester mit 19,8 g (0,1 Mol) 2-Hydrazino-4,5-dihydro-thiazol-hydrobromid zu 13,2 g (57 % der Theorie)

10 3-Phenyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] - [1,2,4] triazin-4-on, umgesetzt.

Fp.: 135° C

15

5 B e i s p i e l 16

40 g (0,2 Mol) 2-Hydrazino-4,5-dihydro-thiazol-hydrobromid
werden in 500 ml einer 2 %igen Natronlauge gelöst, diese
Lösung wird auf 5° C abgekühlt, tropfenweise mit 28 g (0,2
10 Mol) Acetylendicarbonsäuremethylester versetzt und 2 Stunden
bei 25° C gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird fil-
triert, in 250 ml Methanol gelöst, mit 25 ml Triethylamin
versetzt und 1 Stunde bei 25° C gerührt. Der ausgefallene
Niederschlag wird erneut filtriert und jetzt in 500 ml
15 Methanol 1 Stunde Rückfluß gesiedet. Danach wird das Lösungs-
mittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand
aus Essigester umkristallisiert. Man erhält 24,1 g (53 %
der Theorie) 3-Carbomethoxy-methyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo
[2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on mit Schmelzpunkt 123° C.

20

25

30

35

- 52 -

- 5 Das folgende Ausführungsbeispiel dient zur Erklärung der Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen, die in Form der oben angeführten Zubereitungen erfolgt.

10

- 53 -

Formular-Nr.: 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 Beispiel 17

Im Gewächshaus wurden die in der Tabelle aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Aufwandmenge von 5 kg Wirkstoff / ha gelöst in 500 Litern Wasser / ha, auf Sinapis, Solanum und Setaria als Testpflanzen im Vor- und Nachauf-
laufverfahren gespritzt. 3 Wochen nach der Behandlung wurde das Behandlungsergebnis bonitiert, wobei

0 = keine Wirkung und

4 = Vernichtung der Pflanzen

bedeutet. Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, wurde in der Regel eine Vernichtung der Testpflanzen erreicht.

	Erfindungsgemäße Verbindungen	V o r a u f l a u f			N a c h a u f l a u f		
		Se	Si	So	Se	Si	So
	3-Phenyl-4,6,7,8-tetrahydro-4H-[1,3]-thiazino-[2,3-c][1,2,4]-triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
25	3-Phenyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-[2,3-c]-[1,2,4]-triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
30	3-Phenyl-6-methyl-6,7-dihydro-4H-[2,3-c]-[1,2,4]-triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
35	3-(4-Chlorphenyl)-6,7-dihydro-4H-thiazolo[2,3-c][1,2,4]triazin-4-on	4	4	4	4	4	4

5	Erfindungsgemäße Verbindungen	V o r a u f l a u f Se	S i	S o	N a c h a u f l a u f Se	S i	S o
10	3-Carbomethoxymethyl- -6,7-dihydro-4H-thia- zolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	-	4	4	-	-	-
	3-Thienyl-6,7-dihydro- -4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	-	-	-	4	4	4
15	3-(3-Methylphenyl)- -6,7-dihydro-4H-thia- zolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
20	3-(1-Methylcyclo- hexyl)-6,7-dihydro- 4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
25	3-(2,4-Dichlorphenyl)- 4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
	3-Cyclohexyl-4H-thia- zolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
30	3-Trimethylmethyl-6- methyl-6,7-dihydro- 4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
35	3-Isopropyl-6,7-di- hydro-4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin- 4-on	4	4	4	4	4	4

5	Erfindungsgemäße Verbindungen	V o r a u f l a u f Se	Si	So	N a c h a u f l a u f Se	Si	So
10	3-Phenyl-6,7-di- methyl-4H-thiazolo- 4 [2,3-c] [1,2,4] triazin- 4-on	4	4	4	4	4	4
15	3-(4-Fluorphenyl)-6,7- dihydro-4H-thiazolo-4 [2,3-c] [1,2,4] triazin- 4-on	4	4	4	4	4	4
20	3-(2,4-Dichlorphenyl)- 6,7-dihydro-4H-thia- 4 zolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
25	3-(5-Chlor-2-thienyl)- 6,7-dihydro-4H-[2,3-c] 4 [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
30	3(2,5-Dichlor-3-thi- enyl)-6,7-dihydro-4H- 4 thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
35	3-Trimethylmethyl- 4,6,7,8-tetrahydro- 4 4H-[1,3]-thiazino- [2,3-c] [1,2,4] triazin- 4-on	4	4	4	4	4	4
35	3-Cyclopentyl-6,7- dihydro-4H-thiazolo 4; [2,3-c] [1,2,4] triazin- 4-on	4	4	4	4	4	4

5	Erfindungsgemäße Verbindungen	V o r a u f l a u f Se	Si	So	N a c h a u f l a u f Se	Si	So
10	3-Trimethylmethyl- 6,7-dihydro-4H-thia- zolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
	3-Cyclohexyl-6,7- dihydro-4H-thiazolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
15	3-Thienyl-6,7-di- hydro-4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] tria- zin-4-on	4	4	4	4	4	4
20	3-Trimethylmethyl- 4H-thiazolo- [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
25	3-(2-Methylpropyl)- 6,7-dihydro-4H-thia- zolo [2,3-c] [1,2,4] triazin-4-on	4	4	4	4	4	4
	Unbehandelt	0	0	0	0	0	0

30

35

5 B e i s p i e l 18

10 Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzen vor dem Auf-
laufen mit den Verbindungen in einer Aufwandmenge von 0,3 bzw. 1 kg
Wirkstoff / ha behandelt. Die Verbindungen wurden zu diesem
Zweck als wäßrige Lösung beziehungsweise Suspensionen mit
500 Litern Wasser / ha gleichmäßig auf den Boden ausgebracht.
Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen
im Gegensatz zu der Vergleichsverbindung eine bessere Ver-
träglichkeit beziehungsweise bessere Wirkung aufweisen.

15

Erfindungsgemäße Verbindungen	kg/ha AS	Soja	Kartoffel	Mais	Baumwolle	Weizen	Gerste	Reis	Abutilon	Ipomea	Solanum	Viola	Echinocloe	c.g.	Setaria	Digitaria
3-Phenyl-6,7-di- hydro-4H-thiazolo- [2,3-c]-[1,2,4]- triazin-4-on	1 10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	-	-	-	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
3-Phenyl-4,6,7,8- tetrahydro-4H- [1,3]-thiazino- [2,3-c]-[1,2,4]- triazin-4-on	1 10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	-	-	-	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
3-Phenyl-6-methyl- -6,7-dihydro-4H- -thiazolo-[2,3-c]- -[1,2,4]triazin- -4-on	0,3 10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
3-Trimethylmethyl- 6,7-dihydro-4H- thiazolo-[2,3-c]- [1,2,4]triazin- 4-on	0,3 10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	-	-	-	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
3-Trimethylmethyl- 6-methyl-6,7-di- hydro-4H-thiazolo [2,3-c]-[1,2,4]- triazin-4-on	0,3 10 10	10 10	10 10	10 10	10 10	-	-	-	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
Vergleichsmittel																
4-Amino-6-phenyl- 4,5-dihydro-3- methyl-1,2,4- triazin-5-on	1 8 0	7 8	0 0	7 8	-	-	-	-	5 7	0 0	0 0	0 0	8 10	8 10	7 10	7 10
(Bezug 70 mg AS)																

Formular Nr. 1439-2

Vorstand: Dr. Herbert Asmls - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

54 FH IV 35718

5 B e i s p i e l 19

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzen nach dem Auf-
laufen mit den aufgeführten Verbindungen in einer Aufwand-
menge von 0,3 bzw. 1 kg Wirkstoff / ha behandelt. Die Verbindungen
10 wurden zu diesem Zweck als wäßrige Lösung beziehungsweise
Suspension mit 500 Litern Wasser / ha gleichmäßig über die
Pflanzen versprüht. Auch hier zeigen 3 Wochen nach der Be-
handlung die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe Selektivität bei ausgezeichneten Wirkung gegen das Unkraut. Das
15 Vergleichsmittel zeigte diese Selektivität nicht.

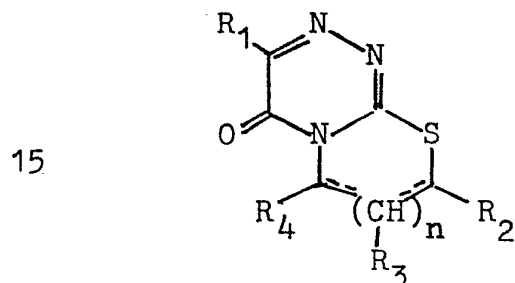
20

Erfindungsgemäße Verbindungen	kg/ha AS	Soja	Kartoffel	Mais	Baumwolle	Weizen	Gerste	Reis	Abutilon	Ipomea	Solanum	Viola	Echinochloa	Setaria	Digitaria
3-Phenyl-6,7-di- hydro-4H-thiazolo- [2,3-c]-[1,2,4]- triazin-4-on	1	10	10	10	-	-	-	-	0	0	0	0	0	0	0
3-Phenyl-4,6,7,8- tetrahydro-4H-[1,3]- thiazino-[2,3-c] [1,2,4]-triazin-4-on	1	10	10	10	10	-	-	-	0	0	0	0	0	0	1
3-Phenyl-6-methyl- -6,7-dihydro-4H- -thiazolo-[2,3-c]- -[1,2,4]triazin- -4-on	0,3	10	-	-	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
4-Amino-6-phenyl- 4,5-dihydro-3- methyl-1,2,4- triazin-5-on (BEAPS 79 98 54)	1	7	5	4	8	-	-	-	1	3	0	0	10	10	8

Erfindungsgemäße Verbindungen	kg/ha AS*	Soja	Kartoffel	Mais	Baumwolle	Weizen	Gerste	Reis	Abutilon	Ipomea	Solanum	Viola	Echinocloa	Setaria	Digitaria
3-Cyclohexyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-2,3-c-1,2,4 triazin-4-on	1	10	10	-	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
3-Cyclohexyl-4H-thiazolo-2,3-c-1,2,4 triazin-4-on	1	10	10	-	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
3-Cyclopentyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-2,3-c-1,2,4 triazin-4-on	1	10	10	-	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
3-Thienyl-6,7-dihydro-4H-thiazolo-2,3-c-1,2,4 triazin-4-on	1	10	10	-	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0

5 Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Erfindung betrifft selektive, herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Thiazolo- oder [1,3]Thiazino[2,3-c][1,2,4]Triazinon der allgemeinen Formel



in der

- 20 R_1 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochenen C_1 - C_6 -Alkylrest, einen C_1 - C_6 -Alkylcarbonsäurerest, einen Alkylcarbonsäurerest, einen gegebenenfalls ein oder mehrfach durch Alkyl substituierten C_3 - C_8 -Cycloalkylrest, einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C_1 - C_4 -Alkyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy und/oder C_1 - C_4 -Alkylthio und/oder Halogen und/oder die Nitrogruppe substituierten aromatischen oder aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffrest oder einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest,
- 25 R_2 Wasserstoff, einen C_1 - C_6 -Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,
- 30 R_3 Wasserstoff, einen C_1 - C_6 -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen Benzylrest oder die Hydroxylgruppe,
- 35

5 R_4 Wasserstoff, einen C_1 - C_6 -Alkylrest, einen gegebenenfalls
substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest, einen
Benzylrest, einen C_1 - C_4 -Alkoxyrest oder die Hydroxyl-
gruppe und
10 n 0 oder 1 darstellen.

15

20

25

30

35

Formular-Nr.: 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00