



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: A 01 N 43/74

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT A5

11

619 599

21 Gesuchsnummer: 11051/79

62 Teilgesuch von: 1668/76

22 Anmeldungsdatum: 11.02.1976

30 Priorität(en): 14.02.1975 US 550069
03.11.1975 US 627986

24 Patent erteilt: 15.10.1980

45 Patentschrift veröffentlicht: 15.10.1980

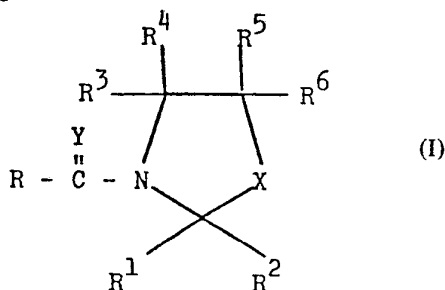
73 Inhaber:
Stauffer Chemical Company, Westport/CT (US)

72 Erfinder:
Eugene Gordon Teach, El Cerrito/CA (US)

74 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

54 Verfahren zum Schützen von Pflanzenkulturen.

57 Nutzpflanzenkulturen werden gegen Schädigung durch Thiocarbamat-Herbizide geschützt, indem dem Boden Gegenmittel zugesetzt oder auf den Boden solche aufgebracht werden. Als Gegenmittel wird eine Verbindung der Formel I



verwendet,
worin

X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel;

R Halogenalkyl oder Chloralkenyl;

R₁ Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Naphthyl oder durch Fluor, Nitro, Methyl, Methoxy oder Hydroxyl, oder durch ein oder zwei Chlor substituiertes Phenyl;

R₂ Wasserstoff oder Niederalkyl;
R₃ Wasserstoff, Niederalkyl, Hydroxymethyl, N-Methylcarbamoyloxymethyl oder Dichloracetoxymethyl;

R₄ Wasserstoff oder Niederalkyl;

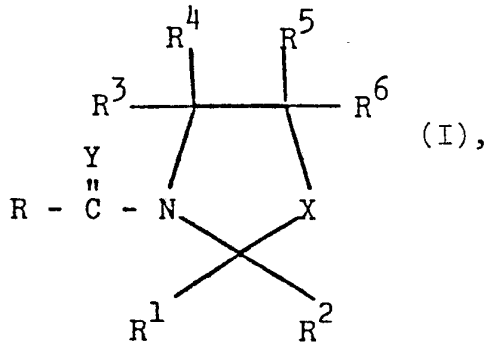
R₅ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl; und

R₆ Wasserstoff

bedeuten, mit der Massgabe, dass wenigstens eine der Gruppen R₁ oder R₅ ein Phenyl, eine substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Schützen von Pflanzenkulturen gegen Schädigung durch Thiocarbamat-Herbizide, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Boden, in dem die zu kultivierenden Pflanzen gesät oder gesetzt werden und in dem sie wachsen sollen, eine nicht-phytotoxische, als Gegenmittel gegen die Schädigung durch Thiocarbamat-Herbizide wirksame Menge einer Verbindung der Formel I



worin

- X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel;
- R Halogenalkyl oder Chloralkenyl;
- R₁ Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Naphthyl oder durch Fluor, Nitro, Methyl, Methoxy oder Hydroxyl, oder durch ein oder zwei Chlor substituiertes Phenyl;
- R₂ Wasserstoff oder Niederalkyl;
- R₃ Wasserstoff, Niederalkyl, Hydroxymethyl, N-Methylcarbamoyloxymethyl oder Dichloracetoxymethyl;
- R₄ Wasserstoff oder Niederalkyl;
- R₅ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl; und
- R₆ Wasserstoff

bedeuten, mit der Massgabe, dass wenigstens eine der Gruppen R₁ oder R₅ ein Phenyl, eine substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe ist, zusetzt oder auf den Boden aufbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Sauerstoff, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Phenyl, R₂ Wasserstoff, R₃ Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, R₅ Wasserstoff und R₆ Wasserstoff bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Sauerstoff, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Chlorphenyl, R₂ Wasserstoff, R₃ Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, R₅ Wasserstoff und R₆ Wasserstoff bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Sauerstoff, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Niederalkyl, R₂ Wasserstoff, R₃ Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, R₅ Phenyl und R₆ Wasserstoff bedeuten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Sauerstoff, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Niederalkyl, R₂ Niederalkyl, R₃ Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, R₅ Phenyl und R₆ Wasserstoff bedeuten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I R Dichlormethyl, R₁ Methyl und R₂ Methyl bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Sauerstoff, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Phenyl, R₂ Wasserstoff, R₃ Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, R₅ Wasserstoff und R₆ Wasserstoff bedeuten.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Sauerstoff oder Schwefel, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Dichlorphenyl, R₂ Wasserstoff, R₃ Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, R₅ Wasserstoff und R₆ Wasserstoff bedeuten.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Schwefel, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Phenyl, R₂ Wasserstoff, R₃ Wasserstoff, R₄ Wasserstoff, R₅ Wasserstoff und R₆ Wasserstoff bedeuten.

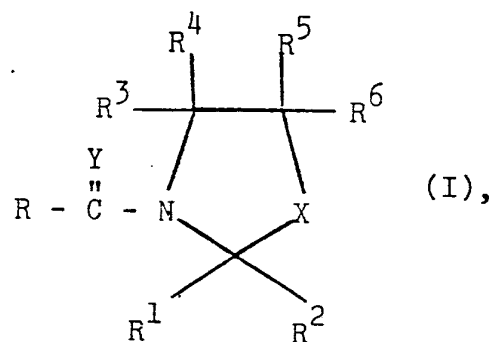
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X Schwefel, Y Sauerstoff, R Halogenalkyl, R₁ Phenyl, R₂ Wasserstoff, R₃ Niederalkyl, R₄ Wasserstoff, R₅ Wasserstoff und R₆ Wasserstoff bedeuten.

Es ist bekannt, dass manche Herbizide, die auf eine grosse Zahl schädlicher Unkräuter sofort giftig wirken, gegenüber Nutzpflanzen in ihrer Wirkung entweder nicht selektiv oder zu wenig selektiv sind. Demzufolge schädigen manche Herbizide nicht nur die Unkräuter, die es zu vernichten gilt, sondern mehr oder weniger auch die Nutzpflanzen. Dies gilt für zahlreiche herbizide Verbindungen, welche kommerziell erfolgreich und im Handel erhältlich sind. Zu derartigen Herbiziden gehören gewisse Triazine, Harnstoffderivate, halogenierte Acetanilide, Carbamate, Thiocarbamate und ähnliche. Beispiele derartiger Verbindungen sind in den US-Patenten Nrn. 2 913 327, 3 037 853, 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786 und 3 582 314 beschrieben.

Die Schädigung von Nutzpflanzen infolge Nebenwirkung von Herbiziden ist besonders unangenehm und bedauerlich. Verwendet man bei der Bekämpfung von breitblättrigen Unkräutern und Gräsern die empfohlene Menge dieser Herbizide zur Behandlung des Bodens, so kann dies erhebliche Missbildungen und Wachstumsstörungen- und Hemmungen bei den Kulturpflanzen zur Folge haben. Dieses abnormale Wachstum der Kulturpflanzen führt zu einem Ertragsverlust. Die Suche nach guten selektiven Herbiziden geht deshalb weiter.

Frühere Anstrengungen, dieses Problem zu lösen, so beispielsweise durch Behandlung des Saatgutes mit «hormonal» antagonistisch wirkenden Mitteln vor der Aussaat, wird in den US-Patenten Nr. 3 131 509 und 3 564 768 beschrieben. Die schützenden Mittel, wie die Herbizide, sind bei diesen früheren Verfahren weitgehend spezifisch auf eine bestimmte Nutzpflanzenart ausgerichtet. Diese antagonistisch wirkenden Mittel waren bisher nicht sehr erfolgreich. Die oben erwähnten Patente beschreiben die Behandlung von Saatgut mit Verbindungen eines chemischen Typs, der vom gemäss dieser Erfindung zu verwendenden Verbindungstyp verschieden ist.

Es wurde nun gefunden, dass es möglich ist, Nutzpflanzenkulturen gegen die Schädigung von Herbiziden des Thiocarbamattyps zu schützen, oder alternativ, die Toleranz dieser Pflanzen gegenüber diesen Herbiziden bedeutend zu steigern, indem man dem Boden eine als Gegenmittel wirkende Verbindung der Formel I



worin

- X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel;
- R Halogenalkyl oder Chloralkenyl;
- R₁ Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Naphthyl oder durch Fluor, ein oder zwei Chlor, Nitro, Methyl, Methoxy oder Hydroxyl substituiertes Phenyl;

R₂ Wasserstoff oder Niederalkyl;
 R₃ Wasserstoff, Niederalkyl, Hydroxymethyl, N-Methyl-
 carbamoyloxymethyl oder Dichloracetoxymethyl;
 R₄ Wasserstoff oder Niederalkyl;
 R₅ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl;
 R₆ Wasserstoff
 bedeutet, mit der Massgabe, dass wenigstens eine der Gruppen
 R₁ oder R₅ Phenyl, substituierte Phenyl- oder Naphthylgruppe
 ist, zusetzt oder auf den Boden aufbringt.

Bestimmte der durch die obige Definition der Formel I
 umfasste Verbindungen sind neu. Es handelt sich dabei um
 Verbindungen der Formel I, worin

X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel;

R Halogenalkyl oder Chloralkenyl;
 R₁ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl;
 R₂ Wasserstoff oder Niederalkyl;
 R₃ Wasserstoff oder Niederalkyl;
 R₄ Wasserstoff oder Niederalkyl;
 R₅ Phenyl; und
 R₆ Wasserstoff bedeuten.

Den verschiedenen Substituenten in Formel I kommt vorzugsweise folgende Bedeutung zu:

Bedeutet R Halogenalkyl, so enthält dieses vorzugsweise
 von 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wobei in der geradkettigen wie
 in der verzweigt-kettigen Konfiguration der Ausdruck Halogen
 Chlor und Brom als Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Substituenten
 bedeutet. Als Beispiele für den Alkylteil in der bevorzugten
 Ausführungsform seien Methyl, Äthyl, n-Propyl, Iso-
 propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, 1,1-Dimethylbutyl, Amyl, Iso-
 myl, n-Hexyl und Isohexyl angegeben. Bedeutet R Chloralke-
 nyl, so enthält diese Verbindung vorzugsweise von 2 bis 4
 Kohlenstoffatome und wenigstens eine olefinische Doppelbin-
 dung. Die Chlorsubstituenten können entweder als Mono-,
 Di-, Tri- oder Tetra-Substituenten wie beispielsweise Trichlor-
 vinyl vorliegen. Bedeutet R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ Niedrigalkyl,
 so enthält dieses vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome in
 gerader oder verzweigt-kettiger Anordnung, wie beispielsweise
 Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-
 Butyl und ähnliche.

Die Verbindungen der Formel I können auch die normale
 herbizide Wirkung von Herbiziden des Thiocarbamat-Typs
 sowie anderer Herbizide derart beeinflussen, dass sie in ihrer
 Wirkung selektiver werden. Welches auch immer die Wir-
 kungsweise der Verbindungen der Formel I ist, so ist ihre vor-
 teilhafte und gewünschte Wirkungsweise die, dass die herbi-
 zide Wirkung der Thiocarbamate aufrechterhalten bleibt,
 während gleichzeitig deren Nebenwirkungen auf die erwünsch-
 ten Nutzpflanzenarten reduziert werden. Dieser Vorteil und
 diese Nützlichkeit wird durch die nachstehende Beschreibung
 näher erläutert.

Die Ausdrücke «als Gegenmittel gegen unerwünschte
 Nebenwirkungen eines Herbizids (engl. Herbicide Antidote)
 wirksame Verbindung oder als Gegenmittel wirksame Menge»
 wird die Wirkung verstanden, welche der normalen schädigen-
 den herbiziden Wirkung der Thiocarbamate auf die Nutzpflan-
 zen, die das Herbizid sonst haben kann, entgegenwirkt. Ob es
 sich hierbei um ein Gegenmittel, ein in den Mechanismus ein-
 greifendes Mittel, einen Schutzstoff oder etwas ähnliches
 handelt, hängt von der genauen Art der Wirkung ab. Die Art
 der Wirkung kann verschiedenartig sein, das erwünschte Er-
 gebnis ist jedoch immer das Resultat einer Behandlung des
 Bodens, auf dem die Nutzpflanze wächst. Bisher gab es keine
 Verfahren, welche dieses Problem in zufriedenstellender Weise
 zu lösen vermochten.

Die Verbindungen der Formel I können nach verschiede-
 nen Verfahren, abhängig vom Ausgangsmaterial, hergestellt
 werden.

Die Oxazolidin- und Thiazolidin-Zwischenprodukte kön-
 nen durch Kondensation der Aminoalkohole oder Mercaptane
 mit einem geeigneten Aldehyd oder Keton in siedendem
 Benzol unter ständiger Abtrennung des Wassers erhalten
 werden. Dieses Verfahren wird von Bergmann et al., JACS 75,
 358 (1953) beschrieben. Meistens waren die Oxazolidin- und
 Thiazolidin-Zwischenprodukte genügend rein, um ohne Zwi-
 schenreinigung weiter verwendet werden zu können. Aliquote
 dieser Lösungen wurden dann für die Herstellung der Verbin-
 dungen der Formel I verwendet.

Verbindungen, welche einen 3-Thioacyl-Substituenten
 aufweisen, können ausgehend von der entsprechenden Sauer-
 stoffverbindung nach bekannten Verfahren wie beispielsweise
 durch Behandeln mit P₂S₅ in Benzol am Rückfluss erhalten
 werden.

Durch Umsetzung des geeigneten Zwischenproduktes mit
 einem Säurechlorid in Gegenwart von einem Chlorwasser-
 stoff-Akzeptor, wie beispielsweise Triäthylamin, konnte das
 gewünschte Produkt erhalten werden. Zur Aufarbeitung und
 Reinigung können Standard-Verfahren wie die Extraktion,
 Destillation oder Kristallisation angewendet werden.

Die Erfindung und die Herstellung der Verbindungen der
 Formel I wird in den nachstehenden Beispielen näher be-
 schrieben. Anschliessend an die Herstellungsbeispiele findet
 sich eine Tabelle mit Verbindungen, welche nach dem hier
 angegebenen Verfahren hergestellt wurden. Den Verbindun-
 gen wurden Nummern zugeordnet, welche zur Identifizierung
 dieser Verbindungen in den nachfolgenden Ausführungen
 dienen.

Beispiel 1

Herstellung von 2-m-Nitrophenyl-3-dichloracetyl- oxazolidin

5,8 g 2-m-Nitrophenyl-oxazolidin wurde in 50 ml Methy-
 lenchlorid, welches 3,5 g Triäthylamin enthielt, gelöst. Zu
 dieser Lösung wurden 4,4 g Dichloracetylchlorid tropfenweise
 unter Rühren zugesetzt, wobei der Reaktionskolben durch
 Kühlen in einem Wasserbad auf Raumtemperatur gehalten
 wurde. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung während
 ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, darauf mit
 Wasser ausgewaschen, die Schichten getrennt und die organi-
 sche Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet.
 Darauf wurde das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert.
 Es wurden 8,6 g der im Titel angegebenen Verbindung erhal-
 ten.

$$N_D^{30} = 1,5590.$$

Beispiel 2

Herstellung von 2-Äthyl-3-dichloracetyl-5-phenyl- oxazolidin

21,3 ml einer Lösung, enthaltend 5,3 g 2-Äthyl-5-phenyl-
 oxazolidin, wurde mit 25 ml Benzol verdünnt und der
 Lösung 3,1 g Triäthylamin zugegeben. Die Mischung wurde in
 einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt und 4,4 g
 Dichloracetylchlorid tropfenweise unter Rühren zugesetzt.
 Darauf wurde 30 Minuten weiter gerührt. Die Lösung wurde
 mit Wasser gewaschen, die Schichten wurden getrennt, die
 organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und
 das Lösungsmittel unter Vakuum abgedampft. Von der im
 Titel angegebenen Verbindung wurden 8,7 g als Öl erhalten.

$$N_D^{30} = 1,5600.$$

Beispiel 3

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

100 g 1-Phenyl-2-aminoäthanol wurden in 250 ml Benzol
 gelöst und 45 g Aceton zugesetzt. Die Mischung wurde meh-
 rere Stunden am Rückfluss erhitzt und im Verlauf der Reak-

tion wurden 15 ml Wasser mit einem modifizierten Dean-Stark-Apparat abgetrennt. Die Mischung wurde gekühlt und 75 ml Triäthylamin zugegeben, worauf der Lösung unter Rühren und Kühlung auf Raumtemperatur in einem Wasserbad 108 g Dichloracetylchlorid tropfenweise zugegeben wurden. Die Lösung liess man einige Zeit stehen. Darauf wurde die organische Phase abgetrennt, mit Wasser ausgewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum abgedampft. Es wurden 170 g eines dicken Öles erhalten, welches dann kristallisierte. Der Kristallbrei wurde mit Äther angerührt und es wurden 132 g der im Titel angegebenen Verbindung als weisse Fest-Substanz erhalten.

Fp. 99,5 bis 100,5° C.

Beispiel 4

Herstellung von 2- α -Naphthyl-3-chloracetyl-oxazolidin
19,9 ml einer Benzol-Lösung, welche 5 g 2- α -Naphthyl-oxazolidin enthielt, wurde mit 50 ml Benzol und 2,8 g Chloracetylchlorid vereinigt. Zu dieser Mischung wurden 2,6 g Triäthylamin tropfenweise unter Rühren und Kühlung in einem Eisbad zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung bei Raumtemperatur während 30 Minuten gerührt, mit Wasser ausgewaschen, die Schichten getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abdestilliert. Als Rückstand erhielt man 6,7 g eines Öls der im Titel angegebenen Verbindung.

$N_D^{30} = 1,6030$.

Beispiel 5

Herstellung von 2-Phenyl-3-chloracetyl-4,4-dimethyloxazolidin

21,3 ml einer Benzol-Lösung, welche 5,3 g 2-Phenyl-4,4-dimethyl-oxazolidin enthielt, wurde mit 50 ml Benzol und 3,4 g Chloracetylchlorid gemischt. Zu dieser Lösung wurden 3,1 g Triäthylamin tropfenweise unter Rühren und Kühlen in einem Eisbad zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung noch während 30 Minuten aufgerührt, dann mit Wasser gewaschen, die Schichten getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Von der im Titel angegebenen Verbindung wurden 6,5 g in Form eines Öls erhalten.

$N_D^{30} = 1,5364$.

Beispiel 6

Herstellung von 2-Phenyl-3-dichloracetyl-thiazolidin
5 g 2-Phenyl-thiazolidin wurden in 50 ml Aceton gelöst und zu dieser Lösung zuerst 3,1 g Triäthylamin und dann tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur 4,4 g Dichloracetylchlorid zugegeben. Die Mischung liess man dann während 30 Minuten stehen, schüttete sie in Wasser, extrahierte mit Methylenchlorid, trennte die Schichten, trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel unter Vakuum ab. Von der im Titel angegebenen Verbindung erhielt man 7,3 g in Form eines Öls.

$N_D^{30} = 1,5836$.

Beispiel 7

Herstellung von 2-m-Chlorphenyl-3-dichloracetyl-thiazolidin

5 g 2-m-Chlorphenyl-thiazolidin wurden in 50 ml Benzol und 2,6 g Triäthylamin gelöst, worauf dieser Mischung unter Rühren bei Raumtemperatur 3,7 g Dichloracetylchlorid tropfenweise zugegeben wurden. Man liess diese Mischung darauf etwa während 30 Minuten stehen, wusch mit Wasser aus, trennte die Schichten, trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und destillierte das Benzol unter Vakuum ab. Von der im Titel angegebenen Verbindung wurden 7,2 g in Form eines Öls erhalten.

$N_D^{30} = 1,5805$.

4

Beispiel 8

Herstellung von 2-(2',6'-Dichlorphenyl)-3-chloracetyl-thiazolidin

23,5 ml einer Lösung von 5,9 g 2-(2',6'-Dichlorphenyl)-thiazolidin in Benzol wurden zu 25 ml Benzol und 2,8 g Chloracetylchlorid gegeben und die Mischung in einem Eisbad gerührt, während 2,6 g Triäthylamin tropfenweise zugegeben wurden. Nachdem die Mischung während 30 Minuten gestanden hatte, wurde sie mit Wasser ausgewaschen, die Schichten wurden getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Benzol abdestilliert. Von der im Titel angegebenen Verbindung wurden 8 g in Form eines Öls erhalten.

$N_D^{30} = 1,6041$.

15

Beispiel 9

Herstellung von 3-(3-Brompropionyl)-5-phenyl-oxazolidin

44,7 g einer Benzol-Lösung, welche 4,5 g 5-Phenyl-oxazolidin enthielt, wurden mit 3,1 g Triäthylamin gemischt, worauf dieser Mischung unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise 5,2 g 3-Brompropionylchlorid zugegeben wurden. Nachdem die Mischung während ca. 30 Minuten gestanden hatte, wurde sie mit Wasser ausgewaschen, die Schichten wurden getrennt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Von der im Titel angegebenen Verbindung wurden 6 g in Form eines Öls erhalten.

$N_D^{30} = 1,5591$.

30

Beispiel 10

Herstellung von 2,2,4-Trimethyl-3-dichloracetyl-phenyloxazolidin

23 ml einer Benzol-Lösung, welche 5,7 g 2,2,5-Trimethyl-5-phenyl-oxazolidin enthielt, wurde mit 25 ml Benzol und 3,1 g Triäthylamin gemischt und auf Raumtemperatur gehalten, während 4,4 g Dichloracetylchlorid tropfenweise zugegeben wurden. Nachdem die Mischung 30 Minuten gestanden hatte, wurde sie mit Wasser ausgewaschen, die Schichten getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum abdestilliert. Das Reaktionsprodukt, welches kristallisierte, wurde mit Äther extrahiert, und mit Pentan ausgefällt. Von der im Titel angegebenen Verbindung wurden 3,9 g in Form einer Fest-Substanz erhalten.

Fp. 126° C.

Beispiel 11

Herstellung von 2-p-Chlorphenyl-3-dichloracetyl-oxazolidin

22 ml einer Lösung von 5,5 g 2-p-Chlorphenyl-oxazolidin in Benzol wurden mit 25 ml Benzol und 3,1 g Triäthylamin gemischt und dieser Mischung bei Raumtemperatur 4,4 g Dichloracetylchlorid tropfenweise zugegeben. Man liess die Mischung während ca. 30 Minuten stehen, wusch darauf mit Wasser aus, trennte die Schichten und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Von der im Titel angegebenen Verbindung wurden 8,4 g in Form eines Öls erhalten.

$N_D^{30} = 1,5668$.

60

Beispiel 12

Herstellung von 2,5-Diphenyl-3-(2,3-dibrompropionyl)-oxazolidin

4,5 g 2,5-Diphenyl-oxazolidin wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst, dieser Mischung 5 g 2,3-Dibrompropionylchlorid zugegeben und unter Rühren und Kühlen im Eisbad wurden 2,1 Triäthylamin zugetropft. Nachdem die Mischung während 30 Minuten gestanden hatte, wurde sie mit Wasser

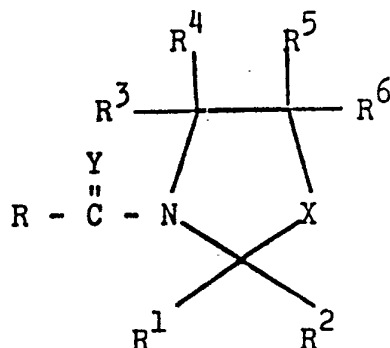
ausgewaschen, die Schichten wurden getrennt und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum destilliert. Von der im Titel angegebenen Verbindung wurden 7,1 g in Form eines Öls erhalten.

$N_D^{30}=1,5734$.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind Verbindungen aufgeführt, welche nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt wurden. Jeder Verbindung wurde eine Nummer zugeordnet, die zur Identifizierung derselben in den nachfolgenden

5 Ausführungen dient.

Tabelle 1



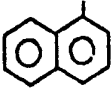
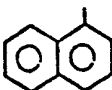
Verbindung Nr.	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	Y	Schmelzpunkt oder N_D^{30}
1	CHCl ₂	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5590
2	CHCl ₂	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	1,5448
3	CH ₂ Cl	m-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	CH ₃	CH ₃	H	H	O	O	1,5484
4	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5490
5	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5398
6	CHBrCH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5490
7	CCl ₂ -CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5301
8	CHBr ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5808
9	CHBrCH ₂ Br	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5712
10	CCl=CCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	O	1,5615
11	CHCl ₂	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5550
12	CCl ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5475
13	CH ₂ Cl	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5590
14	CH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5720
15	CHBrCH ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5590
16	CHBr ₂	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5833
17	CHBrCH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5718
18	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	O	1,5353
19	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	O	O	1,5310
20	CHCl ₂	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5600
21	CCl ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5455
22	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5438
23	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5450
24	CHCl ₂	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5440
25	CCl ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5430
26	CHBrCH ₂ Br	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5627
27	CCl ₂ CH ₃	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5370
28	CH ₂ Cl	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5600
29	CH ₂ Cl	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5570
30	CHCl ₂	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5557
31	CCl ₃	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5479
32	CCl ₂ CH ₃	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5380
33	CHBrCH ₂ Br	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5688
34	CH ₂ Cl		H	H	H	H	H	O	O	1,6030
35	CHCl ₂		H	H	H	H	H	O	O	1,5980

Tabelle 1 (Fortsetzung)

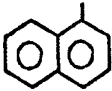
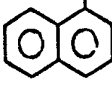
Verbin- dung Nr.	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	Y	Schmelzpunkt oder N _D ³⁰
36	CCl ₃		H	H	H	H	H	O	O	1,5132
37	CCl ₂ CH ₃		H	H	H	H	H	O	O	1,5921
38	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5486
39	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5423
40	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5376
41	CCl ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	O	O	1,5530
42	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5364
43	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5343
44	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5310
45	CCl ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	O	O	1,5213
46	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5804
47	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5836
48	CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5950
49	CCl ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5798
50	CH ₂ CH ₂ Br	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5983
51	CHBrCH ₂ Br	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	110–112°C
52	CH ₂ Cl	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5925
53	CHCl ₂	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5805
54	CCl ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5940
55	CCl ₂ CH ₃	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5850
56	CH ₂ CH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5931
57	CHBrCH ₂ Br	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,6038
58	CH ₂ CH ₂ Cl	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5920
59	CH ₂ Cl	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5748
60	CHCl ₂	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5663
61	CCl ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5613
62	CCl ₂ CH ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	O	O	1,5530
63	CH ₂ Cl	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	O	1,6041
64	CHCl ₂	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	O	1,6038
65	CCl ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	O	1,5962
66	CCl ₂ CH ₃	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	H	H	H	S	O	1,5908
67	CH ₂ Cl	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5640
68	CHCl ₂	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5593
69	CCl ₃	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5558
70	CHBr-CH ₂ Br	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5738
71	CCl ₂ CH ₃	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5433
72	CH ₂ -CH ₂ Br	H	H	H	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5591
73	CHCl ₂	m-OH-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	wachsartig fest
74	CCl ₂ CH ₃	m-OH-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5453
75	CHCl ₂	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,6008
76	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	H	S	O	1,5352
77	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	H	H	S	O	1,5366
78	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5021
79	CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	O	126°C
80	CCl ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5080
81	CH ₂ BrCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5051
82	CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5450
83	CH ₂ Cl	o-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5578
84	CHCl ₂	o-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5595
85	CH ₂ BrCHBr	o-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5794
86	CH ₂ Cl	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5688
87	CHCl ₂	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5668
88	CH ₂ BrCHBr	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5814
89	CCl ₂ =CCl	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	O	O	1,5754
90	CCl ₂ =CCl	m-ClC ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,6008
91	CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	O	1,5653

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	Y	Schmelzpunkt oder N _D ³⁰
92	CH ₂ BrCHBr	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	O	1,5734
93	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	H	S	O	1,5723
94	CHCl ₂	3,4-di-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	H	H	S	O	1,5600
95	Cl ₂ CH	p-C ₆ H ₅ -OCH ₃	H	H	H	H	H	S	O	1,5740
96	Cl ₂ CH	o-Cl-C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	97-102°C
97	Cl ₂ CH	m-F-C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	O	1,5650
98	Cl ₂ CH	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OH	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5190
99	Cl ₂ CH	CH ₃	CH ₃	$\text{CH}_2\text{OCNHCH}_3$	N	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5070
100	Cl ₂ CH	CH ₃	CH ₃	$\text{CH}_2\text{OCCHCl}_2$	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5180
101	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OH	H	C ₆ H ₅	H	O	O	1,5182
102	CHCl ₂	m-Cl-C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	1,5243
103	CH ₂ BrCHBr	m-Cl-C ₆ H ₅	H	CH ₃	H	CH ₃	H	O	O	1,5406

Weitere Beispiele von Verbindungen, welche der Formel I entsprechen, nach dem oben angegebenen Verfahren herge-

stellt, zur Formulierung von herbiziden Zubereitungen eingesetzt und wie hier dargestellt verwendet werden können, sind

R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X	Y
CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	S
CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	S
CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	O	S
CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	S
CHCl ₂	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	S
CCl ₃	C ₆ H ₅	H	H	H	H	H	S	S
CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S
CHCl ₂	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S
CCl ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S
CH ₂ BrCHBr	m-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	CH ₃	H	O	S
CH ₂ BrCHBr	C ₆ H ₅	H	H	H	CH ₃	H	S	S
CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	O	S
CH ₂ BrCHBr	CH ₃	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	S	S

Die in den Tabellen und sonstwo aufgeführten Herbizide werden in Mengen verwendet, welche das Wachstum unerwünschter Pflanzen wirkungsvoll verhindern. Die hier verwendeten Mengen, welche denjenigen entsprechen, die der Lieferant empfiehlt, ergaben repräsentative Resultate. Demzufolge ist das erzielte Resultat in der Unkrautvertilgung in jedem einzelnen Fall kommerziell annehmbar, falls die angegebene Menge verwendet wird.

Es ist klar, dass die Klasse von herbiziden Mitteln, die hier beschrieben werden, leistungsfähige Herbizide sind, die diese Wirkung aufweisen. Der Grad der herbiziden Wirksamkeit ist von Verbindung zu Verbindung verschieden, wie auch zwischen Kombinationen von spezifischen Verbindungen innerhalb der einzelnen Klassen. In ähnlicher Weise variiert der Grad der Wirksamkeit je nach der Pflanzenart, die mit der spezifischen herbiziden Verbindung oder einer Kombination derselben behandelt wird. Demzufolge kann man eine Auswahl unter den einzelnen herbiziden Verbindungen oder Kombinationen derselben vornehmen, die dazu geeignet sind, die Ausbreitung unerwünschter Pflanzenarten auf einfache Weise zu verhindern. Nach der vorliegenden Erfindung kann

Schädigung einer bestimmten Nutzpflanzenart durch die Zugabe einer Verbindung der Formel I oder Kombinationen derselben erzielt werden. Die Pflanzenarten, die nach diesem Verfahren geschützt werden können, sind nicht auf die in den Beispielen aufgeführten Arten beschränkt.

Als Thiocarbamat-Herbizide werden jene eines allgemeinen Typs betrachtet. D. h., die einzelnen Herbizide sind gegenüber einer grossen Anzahl Pflanzen wirksam, wobei zwischen wünschbaren und unerwünschten Arten nicht unterschieden wird. Eine wirksame Menge der herbiziden Verbindung wird im allgemeinen auf das Gebiet oder auf den Pflanzenstandort, wo die Bekämpfung vorgenommen werden soll, aufgebracht. Solche Herbizide sind beispielsweise EPTC, S-Äthyl-diisobutyl-thiocarbamat, S-Propyl-dipropyl-thiocarbamat, S-2,3,3-Trichlorallyl-diisopropyl-thiocarbamat, S-Äthyl-cyclohexyläthyl-thiocarbamat, [Hexahydro-1H-azepin-1-carbaminsäure-thioäthylester], S-4-Chlorbenzyl-diäthylthiocarbamat und deren Kombinationen.

Unter dem Ausdruck Herbizid, wie er hier verwendet wird, wird eine Verbindung verstanden, welche das Wachstum einer Vegetation oder Pflanzen unterbindet oder verändert. Diese

unterbindende oder verändernde Wirkung umfasst alle Abwechslungen von der natürlichen Entwicklung, wie beispielsweise Abtöten, Hemmen, Entlauben, Austrocknen, Regulieren, Verkümmern, Bestockung, Stimulieren, Zwergwuchs und ähnliches. Unter «Pflanzen» wird keimende Saat, Keimlinge, wachsende und in Entwicklung befindliche Pflanzen einschliesslich der Wurzeln und des über der Bodenoberfläche stehenden Pflanzenteils verstanden.

Die Verbindungen der Formel I können in Form herbizider Zubereitungen, welche das Gegenmittel und ein Thiocarbamat-Herbizid enthalten, eingesetzt werden. Solche herbiziden Zubereitungen wurden in folgender Weise getestet:

Methoden zur Bestimmung der Wirksamkeit

Die für die Wachstumsversuche der Nutzpflanzen und der Unkrautarten benötigten Schalen wurden mit lehmig-sandiger Erde gefüllt. Die Stammlösungen der herbiziden Verbindungen und der Gegenmittel wurden wie folgt hergestellt:

a) Herbizide

S-Äthyl-N,N-dipropyl-thiocarbamat (EPTC, EPTAM®)

A. 0,56 kg/ha

670 mg EPTC 6 E (75,5% Gehalt) wurden mit 500 ml entsalztem Wasser verdünnt, so dass 2 ml dieser Lösung pro Schale einer Menge von 0,56 kg/ha entsprachen.

B. 5,6 kg/ha

6700 mg EPTC 6 E (75,5% Gehalt) wurden mit 500 ml entsalztem Wasser verdünnt, so dass 2 ml dieser Lösung pro Schale einer Menge von 5,6 kg/ha entsprachen.

S-Propyl-N,N-dipropyl-thiocarbamat (VERNAM®)

C. 0,84 kg/ha

95 mg VERNAM® (75% Gehalt) wurden mit 100 ml entsalztem Wasser verdünnt, so dass 4 ml pro Schale dieser Lösung, welche vor der Bepflanzung der Erde zugegeben wird, einer Menge von 0,84 kg/ha entsprachen.

D. 1,12 kg/ha

633 mg VERNAM® (75% Gehalt) wurden mit 500 ml entsalztem Wasser verdünnt, so dass 4 ml dieser Lösung pro Schale einer Menge von 1,12 kg/ha entsprachen.

E. 5,6 kg/ha

633 mg VERNAM® (75% Gehalt) wurden mit 100 ml entsalztem Wasser verdünnt, so dass 4 ml dieser Lösung pro Schale einer Menge von 5,6 kg/ha entsprachen.

b) Gegenmittel

Von jeder zu untersuchenden Verbindung wurden 95 mg in 15 ml Aceton mit 1% Tween 20^R (Polyoxyäthylensorbitanmonolaureat) gelöst, so dass beim Aufsprühen von 1½ ml dieser Lösung pro Schale (bezogen auf die halbe Oberfläche einer Schale) die aufgebrauchte Menge der Prüfsubstanz 5,6 kg/ha entspricht.

PES- und PPI-Tank-Mischungen

Zur «in-der-Furche-Anwendung» des Gegenmittels wurden die oben beschriebenen Stammlösungen (a und b) verwendet. Als Vorbereitungsschritt wurde eine Bodenprobe von 0,473 l aus jeder Schale auf die Seite gelegt, um sie später nach den Decken der Saat nach der Behandlung mit den Mitteln verwenden zu können. Die Erde wurde ausgeebnet, bevor mit der Aussaat begonnen wurde.

In jede behandelte Schale wurden vor der Aussaat 6,4 mm tiefe Längsfurchen gezogen. Nach der Aussaat wurden die Schalen in zwei gleiche Teile mittels Trennleisten getrennt und 1½ ml der Stammlösung b) wurden auf die offene Saat in den Furchen der halben Schale aufgesprüht. Der unbehandelte Teil der Schale diente als Kontrolle der herbiziden Wirkung und machte es auch möglich, ein seitliches Weiterdringen des Gegenmittels durch den Boden zu beobachten. Die Samen wurden mit der auf die Seite gelegten unbehandelten 0,473 l Bodenprobe bedeckt.

Das Herbizid wurde am Anfang nach der Aussaat und der Behandlung mit dem Gegenmittel in der Furche auf jede einzelne Schale aufgesprüht, indem man auf einem geraden Sprühtisch die erforderliche Menge der Herbizid-Stammlösung aufsprühte.

Zur Behandlung des Bodens vor der Bepflanzung wurde eine Stammlösung in einen 19 l fassenden rotierenden Mischer der Bodenprobe zugesetzt. Zur oberflächlichen Anwendung vor dem Spriessen der Saat wurde dieselbe Stammlösung nach der Aussaat auf dem Boden verteilt.

Thiocarbamat-Herbizide-Ausleseversuch mit verschiedenen Nutzpflanzen

In behandelte Schalen wurde De-Kalb XL-44 gemeiner Mais (*Zea mays*), Zuckerrübe (*Beta vulgaris*), kleinsamige grau gestreifte Sonnenblumen (*Helianthus annuus*), Sojabohne (*Glycine max*) und Raps (*Brassica napus*), Milo = Mohrenhirse (*Sorghum vulgare*), Saatweizen (*Triticum aestivum*), Grüne Borstenhirse (*Setaria viridis*), Reis (*Oryza sativa*) und mehrzeilige Gerste (*Hordeum vulgare*) eingesät. Die Samen wurden darauf mit je den 0,473 l Erde zugedeckt, die vorher auf die Seite gelegt worden waren. Die Schalen wurden darauf in ein Gewächshaus auf Bänke gestellt, wo die Temperatur auf 21 bis 32°C gehalten wurde. Die Erde wurde mit Wasser besprüht, um ein gutes Pflanzenwachstum sicherzustellen. Der Grad der Schädigung wurde 2 und 4 Wochen nach der Behandlung festgestellt. In den Versuch wurden Schalen mit einbezogen, welche mit dem Herbizid allein mit den angegebenen Mengen behandelt worden waren, um damit eine Basis für die Bestimmung des Grades der Verminderung der Schädigung, verursacht durch die herbiziden Gegenmittel, zu erhalten. Die beobachtete Schutzwirkung in Prozent bei verschiedenen repräsentativen Nutzpflanzen ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Nutzwirkung in Prozent wird bestimmt, indem man Schalen, die mit den verschiedenen Gegenmittelverbindungen behandelt worden waren, mit Schalen, die keiner Behandlung unterzogen worden waren, vergleicht.

Tabelle 2

Auslese-Versuchsergebnisse mit verschiedenen Nutzpflanzen

Verbindung Nummer	Behandlungsmethode mit Gegenmittel	Herbizide kg/ha	Geschützte Nutzpflanze	Prozent Schutzwirkung
1	PPI	EPTC/0,5	Milo	30
			Reis	63
			Gerste	30
2	PPI	EPTC/5,6	Mais	100 (2 Wochen)
3	PPI	EPTC/5,6	Reis	63
			Mais	100
4	PPI	EPTC/0,56	Milo	50
6	PPI	EPTC/0,56	Milo	40
9	PPI	EPTC/0,56	Reis	100
			Gerste	50
11	PPI	EPTC/0,56	Milo	50
			Mais	100
13	PPI	EPTC/5,6	Sonnenblume	67
15	PPI	EPTC/0,56	Reis	100
		EPTC/5,6	Mais	65
16	PPI	EPTC/0,56	Reis	100
		EPTC/5,6	Mais	65
17	PPI	EPTC/0,56	Reis	100
22	PPI	EPTC/0,56	Milo	90
		EPTC/5,6	Mais	100
23	PPI	EPTC/0,56	Milo	67
		EPTC/0,56	Reis	55
		EPTC/5,6	Sonnenblume	30
28	PPI	EPTC/5,6	Sonnenblume	67
31	PPI	EPTC/5,6	Zuckerrübe	70
33	PPI	EPTC/0,56	Reis	44
		EPTC/0,56	Gerste	40
34	PPI	EPTC/0,56	Milo	10
35	PPI	EPTC/0,56	Milo	45
36	PPI	EPTC/5,6	Zuckerrübe	80
38	PPI	EPTC/5,6	Mais	33
39	PPI	EPTC/0,56	Gerste	40
		EPTC/5,6	Mais	55
40	PPI	EPTC/5,6	Mais	22
41	PPI	EPTC/5,6	Sonnenblume	67
41	PPI	EPTC/5,6	Mais	22
47	PPI	EPTC/0,56	Milo	75
			Weizen	67
			Reis	63
		EPTC/5,6	Mais	100
48	PPI	EPTC/0,56	Milo	25
51	PPI	EPTC/0,56	Gerste	67
53	PPI	EPTC/0,56	Gerste	50
		EPTC/5,6	Mais	100
54	PPI	EPTC/5,6	Mais	40
57	PPI	EPTC/5,6	Raps	67
60	PPI	EPTC/5,6	Mais	100
65	PPI	EPTC/5,6	Mais	50
67	PPI	EPTC/0,56	Reis	100
68	PPI	EPTC/0,56	Reis	100
70	PPI	EPTC/0,56	Weizen	78
			Gerste	85
			Reis	100
72	PPI	EPTC/0,56	Reis	85
		EPTC/0,56	Gerste	85
73	PPI	EPTC/0,56	Gerste	50
75	PPI	EPTC/0,56	Reis	85
			Gerste	72
			Mais	50
76	IF/5,6 kg/ha	EPTC/5,6	Mais	100
77	IF/5,6 kg/ha	EPTC/5,6	Mais	50

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung Nummer	Behandlungsmethode mit Gegenmittel	Herbizide kg/ha	Geschützte Nutzpflanze	Prozent Schutzwirkung
VERNAM 6E		VERNAM/5,6	Mais Milo Weizen Gerste	60* %Schädigung 100 98 90
2	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	50 % Schutz
3	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	50
4	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	100
11	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6 VERNAM/0,84	Mais Milo	100 50
18	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	100
20	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6 VERNAM/0,84	Mais Milo	100 60
22	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6 VERNAM/0,84	Mais Milo	100 90
23	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	100
24	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6 VERNAM/0,84	Mais Milo	84 40
26	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/0,84	Gerste	67
35	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/0,84 VERNAM/0,84	Mais Milo	67 40
38	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	50
39	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6 VERNAM/0,84	Mais Gerste	100 55
40	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	67
47	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6 VERNAM/0,84	Mais Milo	100 50
53	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	100
60	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	100
78	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Milo Mais	50 22
79	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Milo Mais	60 88
80	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Milo Mais	30 88
81	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	20
82	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	45 (2 Wochen)
83	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12	Gerste	50
84	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Milo Mais	40 88
85	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Weizen Gerste Mais	40 45 67
86	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Gerste Mais	55 78
87	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Milo Gerste Mais	50 45 67
88	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12	Gerste	55
90	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Gerste Sojabohnen	33 30
91	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	36
94	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	23
95	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Weizen Gerste Mais	44 44 100
96	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12 VERNAM/1,12 VERNAM/5,6	Weizen Gerste Mais	67 44 37,5
97	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	87,5
98	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	37,5
99	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/5,6	Mais	75

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verbindung Nummer	Behandlungsmethode mit Gegenmittel	Herbizide kg/ha	Geschützte Nutzpflanze	Prozent Schutzwirkung
100	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12	Milo	20
		VERNAM/1,12	Gerste	22
101	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12	Milo	20
		VERNAM/1,12	Gerste	44
102	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/6,72	Mais	100
103	IF/5,6 kg/ha	VERNAM/1,12	Weizen	33
		VERNAM/1,12	Gerste	33

* Stammlösung VERNAM 6E 6,72 kg/ha PPI vor der Aussaat zugesetzt 3800 mg/500 ml Wasser, so dass 4 ml pro Schale eine Menge von 6,72 kg/ha ergeben.

Die Verbindungen der Formel I können in Zubereitungen, die zum Schutz von Nutzpflanzenkulturen dienen und eine aktive herbizide Verbindung enthalten, eingesetzt werden. Die Zubereitungen des Herbizids und des Gegenmittels können nach bekannten Verfahren durch inniges Vermischen und Vermahlen der aktiven herbiziden Mittel und des Gegenmittels mit geeigneten Trägern und/oder andern zur Verteilung geeigneten Stoffen, gewünschtenfalls mit Zusätzen von Dispergiermitteln und mit Lösungsmitteln hergestellt werden.

Die als Gegenmittel wirkenden Verbindungen I und die sie enthaltenden Zubereitungen können in jeder geeigneten Form verwendet werden. Demzufolge können die als Gegenmittel wirkenden Verbindungen I zu emulgierbaren Flüssigkeiten, emulgierbaren Konzentraten, Flüssigkeiten, befeuchtbaren Pulvern, Granulaten oder jeder anderen geeigneten Form formuliert werden. In der bevorzugten Form wird eine nicht-phyto-toxische Menge einer der Schädigung durch herbizide Mittel entgegenwirkenden Verbindung mit einem ausgewählten Herbizid vermischt und vor oder nach der Aussaat dem Boden zugege-

ben. Es liegt auf der Hand, dass man den Boden zuerst auch mit dem herbiziden Mittel und dann mit dem Gegenmittel behandeln kann. Es ist auch möglich, dass man das Saatgut selber mit einer nicht-phytotoxischen Menge der Verbindung behandelt und die Aussaat in einem Boden vornimmt, der mit herbiziden Mitteln behandelt worden war oder der noch nicht mit dem herbiziden Mittel behandelt worden war und der anschliessend mit dem herbiziden Mittel behandelt wird. Die Zugabe des Gegenmittels hat keinen Einfluss auf die herbizide Wirkung des Herbizids.

Die Menge der Gegenmittelverbindung kann von ca. 0,0001 bis ca. 30 Gewichtsteile Gegenmittelverbindung, wie hier beschrieben, pro Gewichtsteil herbizide Verbindung betragen. Die genaue Menge des Gegenmittels wird normalerweise bestimmt auf Grund ökonomischer Überlegungen bezüglich der wirkungsvollsten Menge, die zu verwenden ist. Es sei hier nochmals erwähnt, dass eine nicht-phytotoxische Menge der Gegenmittelverbindung in den herbiziden Zubereitungen, die oben beschrieben wurden, verwendet wird.