



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 000 030**  
**B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑲ Anmeldenummer: 78100050.0

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 155/02,**  
**C 07 C 155/08,**  
**A 01 N 47/10**

⑳ Anmeldetag: 01.06.78

⑤④ **Schwefelhaltige Diurethane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide**

③⑩ Priorität: 03.06.77 DE 2725146

⑦③ Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D - 6700 Ludwigshafen (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
20.12.78 Patentblatt 78/01

⑦② Erfinder: **Schirmer, Ulrich, Dr.**  
**Am Goetzenberg 1**  
**D - 6900 Heidelberg (DE)**  
**Wuerzer, Bruno, Dr.**  
**Wilhelm-Busch-Strasse 55**  
**D - 6703 Limburgerhof (DE)**  
**Rohr, Wolfgang, Dr.**  
**Gontardstrasse 4**  
**D - 6800 Mannheim 1 (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
10.12.80 Patentblatt 80/25

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB LU NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE - A - 2 617 917

CHEMICAL ABSTRACTS, Band 69, 96196s (1968)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Courier Press, Leamington Spa, England.

EP 0 000 030 B1

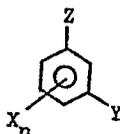
## Schwefelhaltige Diurethane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide

Die vorliegende Erfindung betrifft wertvolle schwefelhaltige Diurethane mit ausgezeichneter herbizider Wirkung, Herbizide, die diese Verbindungen enthalten, und Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachstums mit diesen Verbindungen.

Es ist bekannt, 3 - Methoxycarbonylamino-phenyl - N - (3' - methyl - phenyl) carbamat, 3 - Äthoxycarbonylamino-phenyl - N - phenylcarbamate, 3 - Methoxycarbonylamino - N - methyl - N - phenylcarbamate (DE-AS 15 67 151) oder 3 - Isopropyl - 2,1,3 - benzothiadiazon - (4) - 2,2 - dioxid (DT-AS 15 42 836) als Herbizide zu verwenden.

Es wurde nun gefunden, daß die neuen Diurethane der allgemeinen Formel

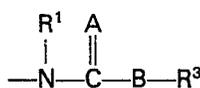
10



15

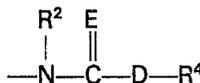
in der Z den Rest

20



und Y den Rest

25

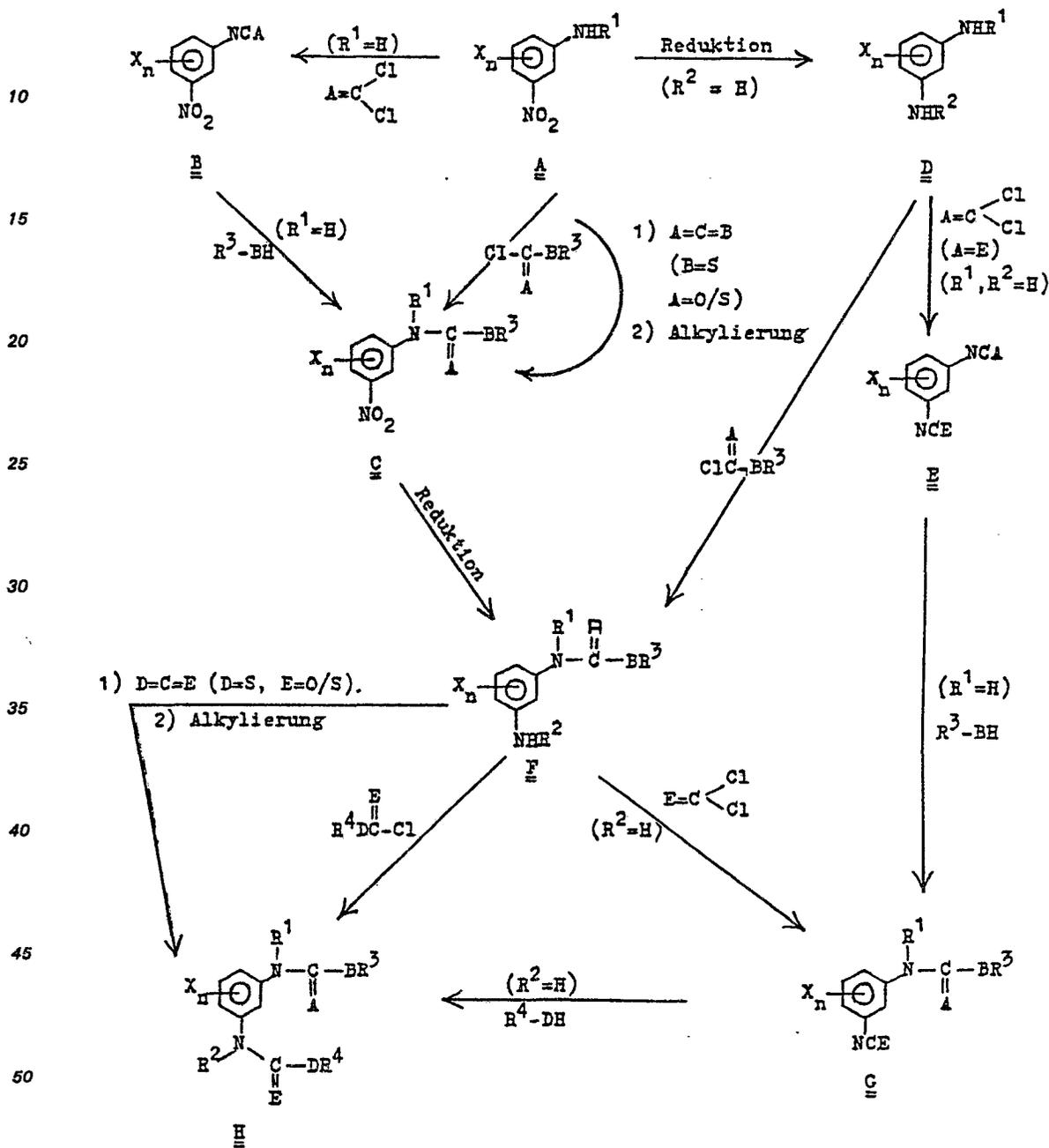


bedeutet, wobei Z immer verschieden ist von Y und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Äthyl, iso-Propyl), Alkoxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxymethyl, 2-Methoxyäthyl), Alkoxyalkyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxycarbonylmethyl), Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Chloromethyl) oder gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiertes Benzyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder durch Halogen oder Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy-carbonyl oder durch Halogen substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl, Äthyl, 2-Chloräthyl, 2-Methoxyäthyl, Methoxycarbonylmethyl, Benzyl, Isopropyl, n-Propyl, 4-Chlorbenzyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, iso-Butyl, 2,4-Dichlorbenzyl, 2-Phenyläthyl) oder Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Allyl Buten(1)yl(3)), oder gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 2,6-Dimethylcyclohexyl, Cycloheptyl, 4-tert.-Butylcyclohexyl, 3,5-Dimethylcyclohexyl) oder Bicycloalkyl mit 7 bis 8 Kohlenstoffatomen (z.B. Norbornyl) oder Tricycloalkyl mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen (z.B. Tricyclo(4,3,1,<sup>2,5</sup>O<sup>1,6</sup>)-decyl), einen Phenylrest mit ankondensiertem Ringsystem (z.B. Naphthyl oder Indyl), Phenyl oder einen ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest, mit den Substituenten Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, bedeuten, (z.B. Phenyl, 4-Fluorphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methylphenyl, 2-Fluorphenyl, 3-Methyl-5-isopropylphenyl, 3-Äthylphenyl, 3-Chlorphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 3-Fluorphenyl, 3-Chlor-4-fluorphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 4-Methylphenyl, 3,4-Difluorphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 3-Bromphenyl, 4-Jodphenyl, 4-Chlorphenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Chlor-4-fluorphenyl, 3-Isopropylphenyl, 4-Äthylphenyl, 4-Äthoxyphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3-Methyl-4-chlorphenyl, 2,4-Dibromphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 3-tert.-Butylphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 2-Methyl-6-äthylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2-Methyl-4-chlorphenyl, 2,4,5-Trichlorphenyl, 2,3,5-Trichlorphenyl) und X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (z.B. Methyl), Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen (z.B. Trifluormethyl), Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen (z.B. Methoxy), Halogen (z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod), Nitro oder Amino, n 1 bis 4 und A, B, D, E jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, wobei nicht alle Reste A, B, D, E gleichzeitig Sauerstoff und wobei mindestens einer dieser Reste immer Schwefel bedeutet, eine gute herbizide Wirkung gegen zahlreiche wichtige unerwünschte Pflanzen (z.B. Euphorbia und Chenopodium) und gleichzeitig eine gute Verträglichkeit bei vielen Kulturpflanzen (z.B. Baumwolle und Mais) haben. Diese Wirkungen sind besser als die der bekannten Wirkstoffe.

Die neuen Verbindungen können beispielsweise nach folgenden Verfahren hergestellt werden,

wobei die Reste A, B, D, E, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X und n die oben angegebene Bedeutung haben. Wenn im folgenden von Urethanen und Chlorameisensäureestern die Rede ist, sollen unter diesen beiden Sammelbegriffen auch Thiono- Thio- und Dithio-urethane sowie Chlorameisensäurethionoester, Chlorameisensäurethioester und Chlorameisensäuredithioester verstanden werden.

5



55 Aus dem aufgezeigten Reaktionsschema gehen eindeutig die wechselseitigen Beziehungen zwischen den Ausgangsstoffen hervor. Weiterhin wird deutlich, daß je nach Natur der Substituenten A, B, D, E, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und X sowie der Verfügbarkeit der jeweiligen Reaktionspartner der eine oder andere Weg vorteilhaft sein kann. Die Umsetzung von F nach H wird bevorzugt.

60 Ausgehend von bekannten meta-Nitranilinen (A) lassen sich meta-Nitrophenyliso(thio)cyanate (B) herstellen (W. Siefken, J. Liebigs Annalen der Chemie, 562, 75 ff. (1949), die ihrerseits mit den Komponenten R<sup>3</sup>-BH glatt zu den Nitro(thio)urethan (C) reagieren (S. Petersen in Methoden der Organ. Chemie, Band VIII, Seite 131, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, (1952), die allerdings auch direkt aus den meta-Nitranilinen (A) mit Chlorameisensäureestern (R<sup>3</sup>B-CA-Cl) (DT-OS 16 43 763) oder mit Schwefelkohlenstoff bzw. Kohlenoxysulfid, Base und Alkylierungsmittel (Methoden der Organ. Chemie, Band IX, Seite 831 ff, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, 1955) zugänglich

65

sind. Nachfolgende Reduktion führt zu den Aminoverbindungen ( $F$ ,  $R^2=H$ ) (S. Schröter in Methoden der Organischen Chemie, Band XI/1, Seite 360 ff., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, 1957), die entweder direkt oder nach erfolgter Umwandlung in das am Aminostickstoff monosubstituierte Produkt ( $F$ ,  $R^2=H$ ) Methoden der Organischen Chemie, Band XI/1, Seite 24 ff., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Auflage 1957) mit Chlorameisensäureestern ( $R^4D-CE-Cl$ ) (DT-OS 16 43 763) oder mit Schwefelkohlenstoff bzw. Kohlenoxysulfid, Base und Alkylierungsmittel; (Methoden der organischen Chemie, Band IX, Seite 831 ff, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, 1955) zu den gewünschten Diurethanen ( $H$ ) umgesetzt werden. Die Aminourethane  $F$  lassen sich aber auch durch Reaktion von meta-Phenylendiaminen ( $D$ ) mit Chlorameisensäureestern erhalten. Eine weitere Synthesemöglichkeit besteht in der Reaktion von Aryl-1,3-diiso(thio)-cyanaten ( $E$ ) mit nur einem Mol Komponente  $R^3-BH$ , die zu den Iso(thio)cyanatourethanen ( $G$ ) führt (J. A. Parker, J. J. Thomas und C. L. Zeise, J. org. Chem. 22, 594 bis 596 (1957)), welche auch durch (Thio)phosgenierung der Aminourethane ( $F$ ) erhältlich sind (DT-OS 19 14 270, Seite 5, Beispiel 8). Anschließende Reaktion mit der Komponente  $R^4DH$  führt zu den gewünschten Endprodukten. Grundsätzlich ist zu bemerken, daß die Reihenfolge der  $-CABR^3$  bzw.  $-CEDR^4$ -Gruppierungen beliebig ist.

Nachfolgend werden die bevorzugten Syntheseschritte genauer beschrieben:

a) Die Umsetzung von 3-Nitrophenyl(thio)cyanaten ( $B$ ) erfolgt mit oder ohne einen für Iso(thio)cyanatreaktionen gebräuchlichen Katalysator, z.B. tert. Amine (Triäthylamin, 1,4-Diazabicyclo-(2.2.2)-octan), stickstoffhaltige Heterocyclen (Pyridin, 1,2-Dimethylimidazol) oder organische Zinnverbindungen (Dibutylzinndiacetat, Dimethylzinndichlorid) gegebenenfalls in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel, z.B. Kohlenwasserstoffe (Ligroin, Benzin, Toluol, Pentan, Cyclohexan), Halogenkohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Dichloräthan, Chlorbenzol, o-, m- oder p-Dichlorbenzol), Nitrokohlenwasserstoffe (Nitrobenzol, Nitromethan), Nitrile (Acetonitril, Butyronitril, Benzonitril), Äther (Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan), Ester (Essigsäureäthylester, Propionsäuremethylester), Ketone (Aceton, Methyläthylketon) oder Amide (Dimethylformamid, Formamid) (DT-OS 15 68 138) bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, vorzugsweise in Bereich von 40° bis 100°C.

b) 3-Nitraniline ( $A$ ) werden mit Chlorameisensäureester in einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Wasser, Alkohole (Methanol, Äthanol, Isopropanol) oder wie unter a) angegeben, unter Zuhilfenahme eines üblichen Säurebinders, z.B. Alkalihydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, Erdalkalioxide, -hydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, tertiäre organische Basen (z.B. Triäthylamin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Chinolin, Tributylamin) oder Ausgangsprodukt 3-Nitranilin, bei Temperaturen von -20° bis 150°C, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 80°C umgesetzt.

c) die Reduktion der Nitrourethane ( $C$ ) kann nach einem der bekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise durch katalytische Hydrierung, durch ein Metall-Säure-Kombination, z.B. eine Kombination Eisen-Säure, durch eine Metall-Alkohol-Kombination, z.B. Zinkstaub-wäßriger Alkohol, Eisen-wäßriger Alkohol.

d) Für die Umsetzung von m-Phenylendiaminen ( $D$  gelten vergleichbare Bedingungen wie für b), wobei es aber vorteilhaft sein kann, mit einem Überschuß an m-Phenylendiaminen zu arbeiten.

e) Die Reaktion der Aminourethane  $F$  mit Chlorameisensäureestern erfolgt analog zu b), wobei man auch die z.B. durch katalytische Hydrierung der Nitrourethane  $C$  erhaltene Lösung ohne weitere Reinigung direkt einsetzen kann.

Die folgenden Beispiele sollen die Herstellung der neuen Diurethane und ihrer Vorprodukte erläutern:

#### 1. Nitrourethane

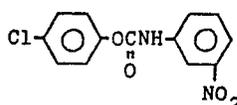
##### Beispiel A

Einer Lösung von 64,3 Gewichtsteilen 4-Chlorphenol und 3 Gewichtsteilen Triäthylamin in 430 Gewichtsteilen Toluol (absolut) wurde unter Rühren bei 20 bis 25°C eine Mischung von 85 Gewichtsteilen 3-Nitrophenylisocyanat und 43 Gewichtsteilen Toluol (absolut) zudosiert.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Kühlen auf 0°C wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt:

Fp. 137 bis 138°C

Die Verbindung hat folgende Strukturformel:



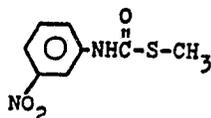
0 000 030

Beispiel B

Zu 138 Gewichtsteilen m-Nitranilin in 500 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran (THF) werden 87 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat gegeben. Unter Rühren tropft man bei Raumtemperatur 120 Gewichtsteile Chlorameisensäurethiomethylester zu, läßt 16 Stunden bei Raumtemperatur nachrühren, 5 filtriert, destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab und rührt das erhaltene Öl in Toluol ein. Die sich abscheidenden Kristalle werden abgesaugt und getrocknet:  
Fp.: 137—138°C.

Die Verbindung hat folgende Strukturformel:

10



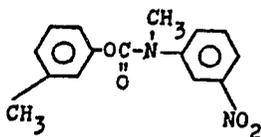
15

Beispiel C

Zu 26 Gewichtsteilen 3-Nitro-N-methylanilin in 320 Gewichtsteilen Essigsäureäthylester werden 17,4 Gewichtsteile Natriumhydrogencarbonat gegeben. Unter Rühren fügt man langsam 33 Gewichtsteile Chlorameisensäure-m-tolylester zu, läßt 20 Stunden bei Raumtemperatur rühren, filtriert, 20 zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den verbleibenden Rückstand aus Toluol/Cyclohexan um.  
Fp.: 114 bis 116°C.

Die Verbindung hat folgende Strukturformel:

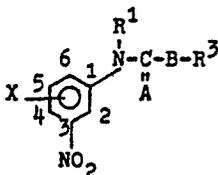
25



30

Nach entsprechenden Verfahren können folgende Nitrourethane (C) hergestellt werden:

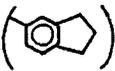
35



40

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
	S	O	H	H	Methyl	
45	O	O	H	H	4-Fluorphenyl	166—167
	O	O	H	H	2,4-Dichlorphenyl	150—151
	O	O	H	H	Methyl	153—155
50	O	O	6-CH <sub>3</sub>	H	Methyl	132—133
	O	O	H	Benzyl	4-Chlorphenyl	
55	O	O	H	H	Phenyl	123—125
	O	O	H	H	3-Methoxyphenyl	
	O	O	H	CH <sub>3</sub>	Phenyl	69— 70
60	O	O	H	H	2-Fluorphenyl	145—146
	O	O	6-F	H	Phenyl	138—140
65	O	O	H	H	3-Bromphenyl	130—131

0 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
	O	O	H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	3-Methylphenyl	
5	O	O	H	H	3,4-Dimethylphenyl	130—131
	O	O	5-CF <sub>3</sub>	H	Methyl	86— 87
10	O	O	H	H	4-Methoxyphenyl	132—133
	O	O	6-CH <sub>3</sub>	H	Äthyl	131—133
	O	O	H	H	3-Fluorphenyl	128—130
15	O	O	H	H	Äthyl	64— 66
	O	O	2-CH <sub>3</sub>	H	Phenyl	112—114
20	O	O	H	H	2-Chlor-4-fluorphenyl	146—147
	O	O	H	H	2-Chlorphenyl	136—138
	O	O	4,6-F <sub>2</sub>	H	Methyl	
25	O	O	4-CH <sub>3</sub>	H	Methyl	114—117
	O	O	2,5-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Methoxyäthyl	
30	O	O	H	H	4-Trifluormethylphenyl	
	O	O	H	H	4-Äthylphenyl	86— 88
	O	O	4-Cl	H	Phenyl	125—127
35	O	O	H	H	3-Chlor-4-fluorphenyl	
	O	O	6-CH <sub>3</sub>	4-Methyl benzyl	Methyl	
40	O	O	H	H	2,4,6-Trimethylphenyl	212—213
	O	O	4-Cl	H	Methyl	122—124
45	O	O	H	H	3,4-Difluorphenyl	
	O	O	6-NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,5-Dichlorbenzyl	
50	O	O	H	H	5-Indanyl 	171—173
	O	O	4-CH <sub>3</sub>	H	Äthyl	80— 81
	O	O	H	H	3-Isopropylphenyl	98—100
55	S	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	n-Butyl	
	O	O	H	H	Cyclooctyl	103—105
	O	O	H	H	4-Methylphenyl	138—139
60	O	O	H	H	2,4-Dibromphenyl	
	O	O	H	H	3-Methyl-5-äthylphenyl	115—117
65	O	O	H	H	Methoxycarbonylmethyl	123—125

0 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
5	O	O	H	H	tert. Butyl	97— 99
	O	O	H	H	4-Äthoxyphenyl	
	O	O	H	H	3-Äthylphenyl	85— 86
10	O	O	H	CH <sub>3</sub>	Cycloheptyl	
	O	O	H	H	2,6-Dimethylphenyl	165—167
15	O	O	5-CF <sub>3</sub>	H	Isopropyl	121—123
	O	O	6-F	H	4-Difluormethoxyphenyl	
	O	O	H	H	2-Methoxyphenyl	
20	O	O	H	H	Tricyclo[4.3.1 <sup>2.5</sup> O <sup>1.6</sup> ]	103—105
	O	O	H	H	2-Methylphenyl	126—128
	O	O	H	H	4-Jodphenyl	
25	O	O	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	54— 56
	O	O	H	H	3-Methyl-4-chlorphenyl	137—138
	O	O	H	H	3,5-Dimethylcyclohexyl	128—129
30	O	O	H	H	1-Naphthyl	141—142
	O	O	H	H	Isopropyl	86— 89
	O	O	6-Br	H	Äthyl	
35	O	O	6-F	H	Methyl	116—118
	O	O	2-CH <sub>3</sub>	Benzyl	Äthyl	
	O	O	5-CF <sub>3</sub>	H	Phenyl	133—135
40	O	O	4-Br	CH <sub>3</sub>	Methyl	
	O	O	H	H	2,6-Dimethylcyclohexyl	121—123
	O	O	H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> —	3-Fluorphenyl	
50	O	O	6-OCH <sub>3</sub>	H	Methyl	131—132
	O	O	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Benzyl	
55	O	O	5-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Phenyl	
	O	O	H	H	Cycloheptyl	102—104
	O	O	H	H	Benzyl	113—115
60	O	O	4-CH <sub>3</sub> 6-NO <sub>2</sub>	H	Methyl	
	O	O	6-OCH <sub>3</sub>	H	Phenyl	209—211
65	O	O	H	H	4-Bromphenyl	136—137

0 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
5	S	O	H	H	Phenyl	
	O	O	H	H	3-Methyl-5-isopropylphenyl	
	O	S	H	Benzyl	n-Butyl	
10	O	O	H	H	Norbornyl	118—120
	O	O	H	H	2-Naphthyl	
15	S	S	5-NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl	
	O	O	H	H	Cyclopentyl	110—112
	O	O	6-Cl	H	Methyl	136—138
20	O	O	H	H	3-Methylcyclohexyl	120—122
	S	S	H	H	Methyl	
25	S	O	H	CH <sub>3</sub>	Phenyl	
	O	S	H	H	Phenyl	156—158
	S	O	H	H	Äthyl	
30	S	S	H	H	Phenyl	
	O	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl	56— 58
35	O	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl	75— 77
	O	O	H	H	3,3,5-Trimethylcyclohexyl	79— 82
	O	O	H	H	3,4-(Tetramethylen)phenyl	164—166
40	O	O	H	H	Cyclohexyl	117—118
	O	O	H	H	2-Methylcyclohexyl	100—102
45	O	O	H	H	1,3-Dimethoxyisopropyl	95— 96
	O	O	H	H	tert.-Amyl	62— 63
	O	O	H	H	2,3,6-Trimethylphenyl	180—182
50	O	O	H	H	2,3,5,6-Tetramethylphenyl	237—238
	O	O	H	H	4-Tert.-Butylphenyl	113—115
55	O	O	H	H	2,3,5-Trimethylphenyl	145—147
	O	O	H	H	2-Isopropyl-5-methylphenyl	103—105
	O	O	H	H	2-tert.-Butyl-4-methylphenyl	154—156
60	O	O	H	H	2,6-Dimethoxyphenyl	155—157
	O	O	H	H	3-Methylphenyl	106—108
65	O	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl	75— 77

0 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
5	O	O	H	H	2-Methyl-6-isopropylphenyl	122—124
	O	O	H	H	3,5-Diäthylphenyl	128—130
10	O	O	H	H	1-Adamantyl	113—115
	O	O	H	H	1-Methylcyclopentyl	57— 59
	O	O	H	CH <sub>3</sub>	4-Chlorphenyl	99—103
15	O	O	H	H	3,4,5-Trimethoxyphenyl	173—175
	O	O	H	H	2-Methoxy-4-tert.-butylphenyl	151—153
	O	O	H	H	2,4-ditert.-Butylphenyl	186—187
20	O	O	H	CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trimethylphenyl	75— 77
	O	O	H	H	2,6-Dichlorphenyl	156—158
25	O	O	H	H	2,3-Dichlorphenyl	166—168
	O	O	H	H	2,4,6-Trichlorphenyl	171—173
	O	O	H	CH <sub>3</sub>	4-Chlorphenyl	94— 96
30	O	O	H	H	2-sec.-Butylphenyl	72— 74
	O	O	H	H	2-Äthylphenyl	115—117
35	O	O	H	H	2,5-Dimethylphenyl	127—128
	O	O	H	H	2-Methyl-5-isopropylphenyl	146—147
	O	O	H	H	2-Isopropylphenyl	85— 87
40	O	O	H	H	4-tert.-Butylphenyl	84— 86
	O	O	H	H	4-Methylcyclohexyl	122—126

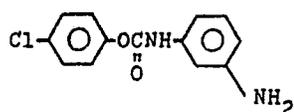
45

II. Aminourethane

Beispiel D

50 Eine Lösung von 135 Gewichtsteilen N-(3-Nitrophenyl)-carbaminsäure-4-chlorphenylester in 900  
Gewichtsteilen Tetrahydrofuran (absolut) wurden mit 3 Teilen Hydrierkatalysator (Palladium auf Tier-  
kohle, 10% versetzt und bei Raumtemperatur und 0,02 bar H<sub>2</sub>-Druck bis zur Konstanz hydriert. Zur Auf-  
arbeitung wurde die vom Katalysator befreite und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknete Lösung soweit vom Lö-  
sungsmittel befreit, daß sich das kristalline Reaktionsprodukt gut absaugen ließ: 186—187°C. Struk-  
tur:

55



60

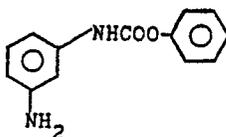
Beispiel E

65 Zu einer Lösung von 108 Gewichtsteilen m-Phenylendiamin in 1000 Gewichtsteilen Wasser  
wurden unter intensivem Rühren sehr langsam 25,2 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester zu-  
getropft. Nach beendeter Reaktion wurde abgesaugt, der Feststoff mehrmals mit verdünnter Salzsäure  
ausgewaschen, die vereinigten, sauren Lösungen mit Ammoniak neutralisiert und abgesaugt. Das so

0 000 030

erhaltene, getrocknete Produkt schmilzt bei 178 bis 180°C unter Zersetzung.  
Struktur:

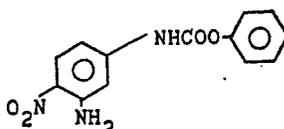
5



Beispiel F

10 Zu 51 Gewichtsteilen 2,4-Diaminonitrobenzol und 43 Gewichtsteilen Natriumhydrogencarbonat in 600 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran tropft man langsam unter intensivem Rühren 52,1 Gewichtsteile Chlorameisensäurephenylester. Nach 14-stündigem Rühren wird filtriert, mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Man befreit die Lösung soweit vom Lösungsmittel, daß sich das kristalline Rohprodukt gut  
15 225°C. Laut NMR-Spektrum und Elementaranalyse hat sie folgende Struktur:

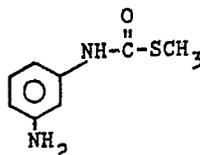
20



Beispiel G

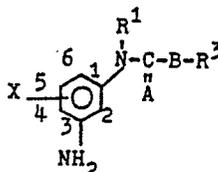
26 Zu einer auf 80°C erwärmten Mischung aus 33 Gewichtsteilen Eisenpulver, 75 Gewichtsteilen Alkohol, 60 Gewichtsteilen Wasser und 3 Gewichtsteilen konz. Salzsäure gibt man unter intensivem Rühren 40 Gewichtsteile 3-(S-Methylthiocarbamoyl)-nitrobenzol in solchen Portionen, daß die Temperatur ohne zusätzliche Heizung auf 80°C gehalten wird. Danach kocht man noch 1 Stunde am Rückfluß, saugt heiß ab, digeriert den Rückstand und das Filtrat mit etwa 1000 Gewichtsteilen Methylenchlorid, trocknet über Natriumsulfat, engt ein und kristallisiert aus Toluol um: Fp. 101—103°C.  
30 Struktur:

35



Nach entsprechenden Verfahren können folgende Aminourethane (F) hergestellt werden:

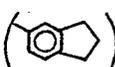
40



45

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
50	O	O	H	H	4-Fluorphenyl	166—167
	O	O	H	H	2,4-Dichlorphenyl	126—128
55	O	O	H	H	Methyl	87— 89
	O	O	6-CH <sub>3</sub>	H	Methyl	
60	O	O	H	Benzyl	4-Chlorphenyl	
	O	O	4-NO <sub>2</sub>	H	Methyl	187—189
	O	O	H	H	3-Methoxyphenyl	
65	O	O	H	CH <sub>3</sub>	Phenyl	70— 72

0 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C	
5	O	O	H	H	2-Fluorphenyl	172—173	
	C	O	6-F	H	Phenyl		
10	O	O	H	H	3-Bromphenyl		
	O	O	H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	3-Methylphenyl		
	S	O	H	H	Methyl		
15	S	S	H	CH <sub>3</sub>	Phenyl		
	O	S	H	H	Äthyl		
20	O	S	H	H	3-Methylphenyl		
	S	O	H	H	4-Chlorphenyl		
	S	O	H	H	Phenyl		
25	O	O	H	H	3,4-Dimethylphenyl	155—157	
	O	O	5-CF <sub>3</sub>	H	Methyl		
30	O	O	H	H	4-Methoxyphenyl	146—149	
	O	O	6-CH <sub>3</sub>	H	Äthyl		
	O	O	H	H	3-Fluorphenyl		Zers.
35	O	O	H	H	Äthyl	zähes Öl	
	O	O	2-CH <sub>3</sub>	H	Phenyl		131—133
40	O	O	H	H	2-Chlor-4-fluorphenyl	Zers.	
	O	O	H	H	2-Chlorphenyl		Zers.
	O	O	4,6-F <sub>2</sub>	H	Methyl		
45	O	O	4-CH <sub>3</sub>	H	Methyl		
	S	O	2,5-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Methoxyäthyl		
50	O	O	H	H	4-Äthylphenyl	160—161	
	O	O	4-Cl	H	Phenyl		215—217
	O	O	H	H	3-Chlor-4-fluorphenyl		
55	S	S	6-CH <sub>3</sub>	4-Methylbenzyl	Methyl		
	O	O	H	H	2,4,6-Trimethylphenyl		150—152
60	O	O	4-Cl	H	Methyl		
	O	O	H	H	3,4-Difluorphenyl		
	O	S	6-NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,5-Dichlorbenzyl		
65	O	O	H	H	5-Indanyl 	184—186	

0 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
5	O	O	4-CH <sub>3</sub>	H	Äthyl	
	O	O	H	H	3-Isopropylphenyl	68— 70
	O	O	H	H	3-Äthyl-5-methylphenyl	102—104
10	S	S	H	H	Phenyl	
	O	O	H	H	3,3,5-Trimethylcyclohexyl	100—102
15	O	O	H	H	2-Methylcyclohexyl	
	O	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl	104—105
	O	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl	104—106
20	S	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> —	n-Butyl	
	O	O	H	H	Cyclooctyl	77— 79
25	O	O	H	H	4-Methylphenyl	158—162
	O	O	H	H	2,4-Dibromphenyl	
	O	O	H	H	tert.Butyl	109—110
30	O	S	H	H	4-Äthoxyphenyl	
	O	O	H	H	3-Äthylphenyl	112—114
35	O	O	H	CH <sub>3</sub>	Cycloheptyl	
	O	O	H	H	2,6-Dimethylphenyl	160—161
	O	O	5-CF <sub>3</sub>	H	Isopropyl	102—104
40	S	O	6-F	H	4-Difluormethoxyphenyl	
	O	O	H	H	2-Methoxyphenyl	
45	O	O	H	H	Tricyclo 4.3.1 <sup>2,5</sup> O <sup>1,6</sup> -decyl	130—131
	O	O	H	H	2-Methylphenyl	170—172
	O	O	H	H	4-Jodphenyl	
50	O	O	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	
	O	O	H	H	3-Methyl-4-chlorphenyl	181
55	O	O	H	H	3,5-Dimethylcyclohexyl	80— 82
	O	O	H	H	1-Naphthyl	146—148
	O	O	H	H	Isopropyl	66— 68
60	O	S	6-Br	H	Äthyl	
	S	O	H	H	4-Nitrophenyl	
65	O	O	6-F	H	Methyl	

O 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
	O	O	2-CH <sub>3</sub>	Benzyl	Äthyl	
5	O	O	5-CF <sub>3</sub>	H	Phenyl	214—216
	S	S	4-Br	CH <sub>3</sub>	Methyl	
10	O	O	H	H	2,6-Dimethylcyclohexyl	
	O	O	H	H	2-Äthylhexyl	zähes Öl
	O	S	H	H	Phenyl	
15	S	O	H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> —	3-Fluorphenyl	
	O	O	6-OCH <sub>3</sub>	H	Methyl	
20	O	S	2-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Benzyl	
	O	S	5-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Phenyl	
	O	O	H	H	Cycloheptyl	86— 88
25	O	O	H	H	Benzyl	
	S	O	4-CH <sub>3</sub> 6-NO <sub>2</sub>	H	Methyl	
30	O	O	6-OCH <sub>3</sub>	H	Phenyl	84— 86
	O	O	H	H	3-Methyl-5-isopropylphenyl	
35	O	S	H	Benzyl	n-Butyl	
	O	O	H	H	Norbornyl	133—135
	O	O	H	H	2-Naphthyl	
40	O	S	5-NO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Methylphenyl	
	O	O	H	H	Cyclopentyl	
45	O	O	6-Cl	H	Methyl	
	O	O	H	H	3-Methylcyclohexyl	95— 97
	O	O	H	CH <sub>3</sub>	3-Methylphenyl	112—115
50	O	O	H	H	3,4-(Tetramethylen)-phenyl	181—183
	S	S	H	H	Methyl	
55	O	O	H	H	2-Isopropyl-5-methylphenyl	122—123
	O	O	H	H	3-Methylphenyl	142—144
	O	O	H	H	2-tert.-Butyl-4-methylphenyl	89— 91
60	O	O	H	H	tert.-Amyl	65— 67
	O	O	H	H	4-tert.-Butylphenyl	175—177
65	O	O	H	H	2,3,5-Trimethylphenyl	152—154

0 000 030

	A	B	X	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	Fp. °C
5	O	O	H	H	2,3,6-Trimethylphenyl	155—156
	O	O	H	H	3,5-Diäthylphenyl	121—123
	O	O	H	H	Cyclohexyl	122—124
10	O	O	H	H	2-Methylcyclohexyl	
	O	O	H	H	1,3-Dimethoxyisopropyl	
15	O	O	H	H	2-Methyl-6-isopropylphenyl	133—135
	O	O	H	CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trimethylphenyl	
	O	O	H	H	4-Methylcyclohexyl	73— 75
20	O	O	H	H	1-Adamantyl	158—161
	O	O	H	H	1-Methylcyclopentyl	
25	O	O	H	CH <sub>3</sub>	4-Chlorphenyl	88— 90
	O	O	H	H	3,4,5-Trimethoxyphenyl	146—148
	O	O	H	H	2-Methoxy-4-methylphenyl	110—112
30	O	O	H	H	2-Methyl-4-tert.-butylphenyl	185—186
	O	O	H	CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trimethylphenyl	
35	O	O	H	H	2,4-Di-tert.-butylphenyl	195—197
	O	O	H	H	2-sec.-Butylphenyl	75— 77
	O	O	H	H	2-Äthylphenyl	74— 75
40	O	O	H	CH <sub>3</sub>	4-Fluorphenyl	123—125
	O	O	H	H	2,5-Dimethylphenyl	142—144
45	O	O	H	H	2-Methyl-5-isopropylphenyl	139—141
	O	O	H	H	2,3-Dimethylphenyl	184—186
	O	O	H	H	2-Isopropylphenyl	80— 82
50	<hr/>					

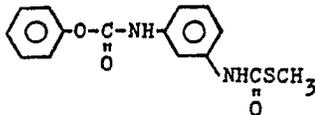
55 III. Diurethane

Beispiel 1

Einer Lösung von 22,8 Gewichtsteilen N-(3-Aminophenyl)-carbaminsäurephenylester in 200  
 60 Gewichtsteilen Tetrahydrofuran (absolut) wurden 11 Gewichtsteile Natriumcarbonat zugegeben und  
 anschließend bei 20 bis 25°C unter Kühlung 13,3 Gewichtsteile Chlorameisensäurethiomethylester zu-  
 dosiert. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. An-  
 schließend wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeleitet. Der ölige  
 Rückstand wurde durch Zugabe von Toluol zur Kristallisation gebracht.  
 Fp. 155—157°C (Nr. 1).

65 Die Verbindung hat folgende Strukturformel:

0 000 030



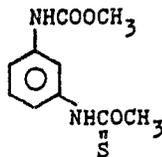
5

#### Beispiel 2

Eine Mischung aus 20 Gewichtsteilen N-(3-Isothiocyanatophenyl)-O-methylcarbamate (erhältlich aus N-(3-Aminophenyl)-O-methylcarbamate und Thiophosgen, Fp. 99—100°C, 20 Gewichtsteilen Methanol, 3 Gewichtsteilen Triäthylamin und 150 Gewichtsteilen Toluol wird 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen kristallisiert man aus Toluol um: Fp. 147—149°C (Nr. 2).

Die Verbindung hat folgende Strukturformel:

15



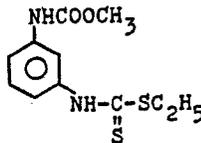
20

#### Beispiel 3

Zu einer Lösung von 16,6 Gewichtsteilen N-(3-Aminophenyl)-O-methylurethan und 10,1 Gewichtsteilen Triäthylamin in 300 Gewichtsteilen Diäthyläther läßt man bei Raumtemperatur 10 Gewichtsteile Schwefelkohlenstoff tropfen. Nach 20-stündigem Rühren wird abgesaugt, der Rückstand in 120 Gewichtsteilen Wasser suspendiert und unter Rühren mit 9,1 Volumenteilen Diäthylsulfat versetzt. Nach 20-stündigem Rühren wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet: Fp. 122—124°C (Nr. 3).

Die Verbindung hat folgende Strukturformel:

30



35

In entsprechender Weise können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

40

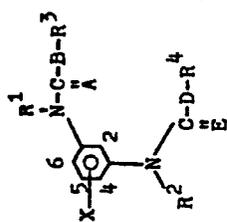
45

50

55

60

65



Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
4	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	Phenyl	162—164
5	O	S	O	O	2-CH <sub>3</sub>	H	H	Methyl	Phenyl	180—182
6	O	O	S	O	H	H	H	Methyl	Phenyl	155—157
7	O	O	S	O	H	H	H	Phenyl	n-Propyl	120—122
8	O	O	S	O	H	H	H	Methyl	4-Chlorphenyl	197—198
9	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	3-Methylphenyl	118—120
11	S	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Äthylphenyl	135—138
12	O	S	O	O	5-CF <sub>3</sub>	H	H	Methyl	Phenyl	68—71
13	O	O	S	O	H	H	H	Methyl	Methyl	144—146
14	O	O	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	3-Methylphenyl	Äthyl	120—121
15	O	O	S	S	H	H	H	Methyl	Methyl	148—150
16	O	S	O	O	H	H	H	n-Butyl	Phenyl	127—129
17	S	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	3-Methylphenyl	zähes Öl
18	O	S	O	O	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	Methyl	Phenyl	123—125
19	O	O	O	S	H	H	H	Methyl	4-Chlorphenyl	156—158
20	O	O	S	O	6-Cl	H	H	Phenyl	Methyl	183—185

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
21	O	S	S	O	H	H	H	Methyl	Methyl	186—188
24	O	S	O	O	H	H	H	Phenyl	Phenyl	158—159
25	O	S	O	O	H	Benzyl		Methyl	4-Chlorphenyl	
26	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Äthyl	Phenyl	131—133
27	O	O	S	O	5-CF <sub>3</sub>	H	H	Isopropyl	Phenyl	135—137
28	O	O	S	O	H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	H	3-Methylphenyl	Methyl	
29	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,4-Dichlorphenyl	167—168
30	O	S	O	O	H	H	H	2-Phenyläthyl	Phenyl	129—131
31	O	O	O	S	H	H	H	Äthyl	3-Bromphenyl	163—165
32	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Bromphenyl	163—165
33	O	O	S	O	6-OCH <sub>3</sub>	H	H	Methyl	Äthyl	115—117
34	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Methoxyphenyl	
35	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	3-Äthylphenyl	130—132
36	S	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	Phenyl	96—97
37	O	O	S	O	H	H	H	4-Methylphenyl	Äthyl	167—169
39	S	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-Methylphenyl	142—144
40	S	O	O	O	3,5-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1-Naphthyl	2-Methoxyäthyl	
41	S	O	O	O	H	H	H	Phenyl	Methyl	164—167
42	O	O	S	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3-Methylphenyl	Äthyl	
43	O	O	S	S	H	H	H	Methyl	Phenyl	148—150
44	S	O	O	O	H	H	H	4-Trifluormethyl	Methyl	

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
45	O	O	S	S	H	H	H	4-Fluorphenyl	Methyl	135—138
46	S	S	S	S	H	H	H	Methyl	Phenyl	134—136
47	S	S	O	O	H	H	H	Methyl	Phenyl	134—136
49	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	4-Fluorphenyl	152—154
51	O	O	O	S	H	H	H	Methyl	4-Methylphenyl	148—150
52	O	O	S	O	H	H	H	3-Chlor-4-fluor-phenyl	Methyl	
53	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-tert.-Butyl-cyclohexyl	117—119
54	O	O	S	O	H	H	H	tert. Butyl	Äthyl	128—130
55	O	S	O	O	H	H	4-Methylbenzyl	Methyl	Phenyl	
56	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	4-tert.-Butyl-cyclohexyl	103—105
58	O	O	S	O	H	H	H	Norbornyl	Methyl	139—141
59	O	O	S	O	H	H	H	Cyclooctyl	Methyl	138—140
60	O	S	O	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Methyl	Phenyl	
61	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	Phenyl	118—120
62	O	O	S	O	H	H	H	3,4-Difluorphenyl	Methyl	
63	O	S	S	O	H	H	H	Phenyl	Methyl	148—150
64	O	O	S	O	H	H	H	Methyl	2,4-Dichlorbenzyl	
65	O	O	S	O	H	H	H	Methyl	Benzyl	117—119
67	O	S	O	O	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Methyl	3-Methylphenyl	128—130
68	O	O	S	O	H	H	H	Phenyl	Benzyl	148—149

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
69	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	Cyclopentyl	
70	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	tert.-Butyl	142—144
71	S	S	S	O	4-CH <sub>3</sub>	H	H	Methyl	Phenyl	
72	O	S	O	S	6-CH <sub>3</sub>	H	H	Phenyl	Phenyl	
73	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	1-Naphthyl	195—196
74	S	O	S	S	H	H	H	Propargyl	Methyl	
75	O	S	O	O	2-CH <sub>3</sub>	H	H	Äthyl	4-tert.-Butylphenyl	
76	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Fluorphenyl.	183—185
77	O	S	S	S	H	H	H	n-Propyl	Phenyl	
78	O	O	S	O	H	H	H	3-Fluorphenyl	Methyl	161—162
79	S	O	O	S	H	H	H	Methyl	Phenyl	
80	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-Fluorphenyl	171—173
81	S	S	O	S	H	H	H	Methyl	Phenyl	
82	O	O	S	O	H	H	H	2-Chlorphenyl	Methyl	183—184
83	S	S	S	O	H	H	H	Methyl	Phenyl	
84	O	S	O	O	4-CH <sub>3</sub>	H	H	Methyl	4-Methylphenyl	
85	O	O	S	O	H	H	H	2-Methylphenyl	Methyl	176—177
86	S	O	O	S	H	H	H	Methyl	2-Methylphenyl	
87	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-Methylphenyl	188—190
88	O	S	O	S	H	H	H	Phenyl	Methyl	
89	O	S	S	S	H	H	H	4-Chlorphenyl	Methyl	

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
90	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Äthylphenyl	118—120
91	O	S	S	S	6-CH <sub>3</sub>	H	H	4-Chlorphenyl	Äthyl	
92	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-Äthylphenyl	186—188
93	O	S	O	S	H	H	H	Methyl	4-Chlorphenyl	
95	S	O	O	O	4-NH <sub>2</sub>	H	H	sec. Butyl	Propargyl	
96	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-Methoxyphenyl	185—186
97	S	O	O	S	H	H	H	sec.-Butyl	Methyl	
98	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3,4-Dimethyl-phenyl	180—182
99	S	O	S	O	H	H	H	3-Methylphenyl	Methyl	
100	O	O	S	O	H	H	H	2-Chlor-4-fluor-phenyl	Methyl	183—184
101	S	S	S	O	4-OCH <sub>3</sub>	H	H	Methyl	Phenyl	
102	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	3-Isopropylphenyl	107—109
103	O	O	S	O	H	H	H	2,6-Dimethyl-phenyl	Methyl	110—112
105	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,4,6-Trimethyl-phenyl	188—190
106	O	O	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	4-Methylphenyl	Äthyl	
107	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	5-Indanyl	193—194
108	S	S	O	S	4-NO <sub>2</sub>	H	H	Methyl	Methyl	
110	S	O	O	O	H	H	H	Phenyl	Methoxycarbonyl-methyl	

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
111	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3,4-(Tetra-methylen)-phenyl	163—165
113	O	O	S	S	H	H	H	3,4-(Tetra-methylen)-phenyl	Methyl	
114	O	S	O	S	H	H	H	Methyl	2-Naphthyl	
115	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Methyl-5-äthylphenyl	120—122
116	O	O	S	O	H	H	H	3,4-(Tetra-methylen)-phenyl	Äthyl	
117	S	O	S	S	H	H	H	Methyl	Phenyl	
118	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Isopropyl-phenyl	104—106
119	S	S	O	S	6-NO <sub>2</sub>	H	H	Methyl	4-Methylphenyl	
120	O	O	S	O	H	H	H	3-Methyl-5-äthylphenyl	Äthyl	
121	O	O	O	S	H	H	H	2-Naphthyl	Methyl	
124										
125	S	S	S	O	H	H	H	Methyl	4-Methylphenyl	
126	S	S	O	O	H	H	H	Methyl	tert.-Butyl	101—103
127	O	S	O	S	6-Br	H	H	Allyl	tert.-Butyl	
128	O	S	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Phenyl	Äthyl	
129	O	O	S	O	H	H	H	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl	Äthyl	Öl
130	S	O	O	O	H	H	H	Phenyl	tert.-Butyl	143—147

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
131	O	O	S	O	H	Isopropyl	H	Phenyl	Methyl	
132	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	Cyclohexyl	145—146
133	O	S	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Methyl	Phenyl	
134	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3,5-Dimethyl-cyclohexyl	129—131
135	O	O	S	S	H	H	H	tert.-Butyl	Phenyl	
136	S	S	O	S	4-F	H	H	Methyl	Benzyl	
137	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	Tricyclo-(4.3.1 <sup>2,5</sup> O <sup>1,6</sup> )-decyl	Öl
138	O	O	S	O	H	H	H	3-Methyl-cyclohexyl	Äthyl	Öl
139	S	S	S	O	H	H	H	Methyl	n-Butyl	
140	O	S	O	O	H	H	Benzyl	Methyl	4-Fluorphenyl	
141	O	S	S	S	H	H	H	Methyl	Phenyl	155—157
142	S	O	S	S	4,6-F <sub>2</sub>	H	H	4-Jodphenyl	Methyl	
143	O	O	S	O	H	H	H	tert. Butyl	Phenyl	
144	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Methyl-4-chlorphenyl	162—164
145	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	2,6-Dimethyl-cyclohexyl	
146	O	S	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Phenyl	Methyl	
148	O	O	S	O	H	H	H	2-Äthylhexyl	Äthyl	Öl
149	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,6-Dimethyl-cyclohexyl	64—66

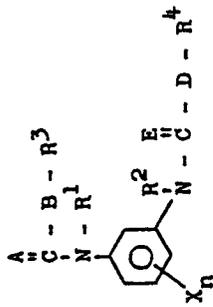
Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
150	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3,5-Trimethyl- cyclohexyl	57—60
151	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Methylcyclo- hexyl	98—100
152	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	Cycloheptyl	
153	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	Cycloheptyl	
155	O	S	O	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Methyl	Methyl	
158	O	O	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Methyl	Phenyl	163—165
160	O	S	S	S	H	H	H	Isopropyl	Phenyl	
161	S	S	S	O	H	H	H	Methyl	Methyl	146—148
163	S	O	S	O	H	H	H	Phenyl	Methyl	186—188
166	O	S	O	O	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Äthyl	Phenyl	140—142
167	S	O	O	S	H	H	H	Methyl	Cyclohexyl	
169	O	O	S	O	H	ClCH <sub>2</sub> —	H	Phenyl	Methyl	
170	S	O	S	O	H	H	H	4-Methylphenyl	Methyl	191—193
172	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	Propargyl	104—105
174	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Äthylhexyl	89—91
175	S	O	S	S	H	H	H	sec.-Butyl	n-Butyl	
176	O	O	S	O	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Phenyl	Methyl	140—142
178	O	S	O	O	H	H	H	Phenyl	Äthyl	
179	S	O	O	O	H	H	H	Phenyl	Äthyl	
180	S	O	O	O	H	H	H	Phenyl	Isopropyl	

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
181	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	Isopropyl	135—136
182	S	S	S	S	H	H	H	3-Methylphenyl	Allyl	
183	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	Methyl	Phenyl	
184	O	S	O	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Phenyl	Methyl	
186	S	O	O	O	H	H	H	4-Methylphenyl	Äthyl	
187	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	4-Chlorphenyl	149—152
188	O	O	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	4-Methylphenyl	Methyl	
189	O	O	S	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	4-Chlorphenyl	
190	O	S	S	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Phenyl	Äthyl	
191	O	O	S	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Phenyl	Äthyl	
192	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Phenyl	Äthyl	
194	S	S	S	S	H	H	H	Methyl	4-Fluorphenyl	
195	O	O	S	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	4-Methylphenyl	
196	O	O	O	S	H	H	H	Phenyl	Methyl	155
197	S	O	O	O	6-Cl	H	H	Phenyl	Methyl	135—137
198	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	Äthyl	
199	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,3,6-Trimethyl-phenyl	196—198
200	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	Methyl	
201	O	O	S	O	H	H	H	2,3,5-Trimethyl-phenyl	Methyl	189—191
202	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	2,3,5-Trimethyl-phenyl	

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
203	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	2,3,6-Trimethyl-phenyl	196—198
204	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	2,4,6-Trimethyl-phenyl	157—159
205	S	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	2,4,6-Trimethyl-phenyl	91—93
206	O	O	S	O	H	H	H	tert.-Amyl	Methyl	146—147
207	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	1,3-Dimethoxy-isopropyl	117—120
208	O	O	S	O	H	H	H	1-Chlorisopropyl	Methyl	152—155
210	O	O	S	O	H	H	H	Benzyl	Methyl	89—92
211	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	1,1-Dimethyl-2-chloräthyl	134—137
212	O	O	S	O	H	H	H	4-Methylcyclo-hexyl	Methyl	128—129
213	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Methylcyclo-hexyl	125—127
214	O	O	S	O	H	H	H	1-Methyl-cyclopentyl	Methyl	145—147
215	O	O	S	O	H	H	H	1-Adamantyl	Methyl	126—128
216	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	Butin-1-yl-3	160—162
217	O	S	S	O	H	H	H	Benzyl	Methyl	
218	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	3-Methylphenyl	
219	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	3-Methylphenyl	
220	O	O	S	O	H	H	H	2-Äthylphenyl	Methyl	

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
221	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Isopropylphenyl	125—127
222	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-Isopropylphenyl	145—147
223	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-tert.-Butylphenyl	100—102
224	O	S	O	O	H	H	H	Äthyl	4-tert.-Butylphenyl	140—142
225	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-sec.-Butylphenyl	127—129
226	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-Bromphenyl	186—188
228	O	O	S	O	H	H	H	3,4,5-Trimethoxy-phenyl	Methyl	155—157
229	O	O	S	O	H	H	H	2-Isopropyl-5-methylphenyl	Methyl	162—164
230	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-tert.-Butyl-4-methylphenyl	171—173
231	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Methyl-6-iso-propylphenyl	152—153
232	O	O	S	O	H	H	H	3,5-Diäthylphenyl	Methyl	132—134
233	O	O	S	O	H	H	H	2-Methyl-4-tert.-butylphenyl	Methyl	150—152
234	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,4-Ditert.-Butylphenyl	157—158
235	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Methyl-5-iso-propylphenyl	127—129
236	O	O	S	O	H	H	H	2,3-Dimethyl-phenyl	Methyl	185—187
237	O	O	S	O	H	H	H	2,5-Dimethyl-phenyl	Methyl	159—161

Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
238	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,3,5,6-Tetra-methylphenyl	240—241
239	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Chlor-4,5-di-methylphenyl	192—194
240	O	O	S	O	H	H	H	2-Methoxyphenyl	Methyl	162—164
241	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2-Methoxy-4-methylphenyl	140—142
243	O	O	S	O	H	H	H	2,4,5-Trichlor-phenyl	Methyl	171—173
244	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,4,5-Trichlor-phenyl	173—175
245	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	2,3-Dichlorphenyl	178—179
246	S	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	4-Chlorphenyl	88— 90
247	S	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	4-Fluorphenyl	105—107
248	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	Methyl	4-Fluorphenyl	153—155
249	O	S	S	O	H	CH <sub>3</sub>	H	Methyl	Methyl	169—171
250	S	S	O	O	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Methyl	Phenyl	104—106
251	O	S	O	O	H	H	H	Methyl	4-sec.-Butylphenyl	



Nr.	A	B	D	E	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Fp. °C
252	O	O	S	S	H	H	H	3,3-Dimethyl-5-methylcyclohexyl	CH <sub>3</sub>	145—147
253	O	S	O	O	H	H	—CH <sub>2</sub> —COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Phenyl	115—117
254	O	O	S	O	H	H	H	CH <sub>3</sub>	tert.-Butyl	133—135
255	O	S	O	O	H	H	—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	Phenyl	
256	O	S	O	O	H	H	H	tert.Butyl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96—98
257	O	S	O	O	H	H	H	tert.Butyl	Phenyl	159—161
258	O	S	S	O	H	H	H	tert.Butyl	Methyl	132—134
259	O	S	O	O	H	H	CH <sub>3</sub>	tert.Butyl	Phenyl	148—150
260	O	S	O	O	H	H	H	tert.Butyl	Norbornyl	205—207
261	O	S	O	O	H	H	Propyl	Methyl	Phenyl	138—140

Für die folgenden Versuche wurden bekannte herbizide Wirkstoffe zum Vergleich herangezogen. 3-Methoxycarbonylamino-phenyl-N-(3'-Methyl-phenyl)-carbamat und 3-Äthylcarbonylamino-phenyl-N-phenylcarbamat (DT-AS 15 67 151) zeichnen sich durch ihre, wenngleich unterschiedliche, Wirkung gegen breitblättrige unerwünschte Pflanzen bei einem beachtlichen Maß an Verträglichkeit für Zuckerrüben aus. Hier sind bekanntlich jedoch Unterschiede zu verzeichnen, da 3-Methoxycarbonylamino-phenyl-N-(3'-Methyl-phenyl)-carbamat eine noch günstigere Selektivität in dieser Kultur aufweist als die zweite oben genannte Verbindung dieses Typs. Einen völlig anderen Anwendungsbereich hat 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazinon(4)-2,2-dioxid (DT-AS 15 42 836). Mit dieser Verbindung werden verschiedene breitblättrige Unkräuter in Sojabohnen, Erdnüssen, Getreide, Mais und einigen Gemüsearten bekämpft. Hier sind jedoch noch Wirkungslücken vorhanden. 3-Methoxycarbonylamino-phenyl-N-(3'-methyl-phenyl)-carbamat zeigt bei für seine Klasse guter herbizider Wirkung kaum Kulturpflanzenselektivität, weshalb die Verbindung z.B. für Soja nur zur Unterblattspritzung (post-directed) empfohlen wurde (Arndt, F and G. Boroschewsky; New Selective Herbicides — VIII International Plant Protection Congress, Reports and Information, Section III Chemical Control, Part I, Moskow 1975, pp. 42—49). Hierbei sollen die jungen Sproßteile und Blätter der Kulturpflanzen von der Spritzbrühe nicht getroffen werden, wohl aber unerwünschte Pflanzen, die sich unter diesen befinden.

#### *Beispiele zur herbiziden Wirkung neuer schwefelhaltiger Diurethane*

Zahlreiche Testergebnisse beweisen die guten herbiziden Eigenschaften der neuen Verbindungen. Sie werden hinsichtlich ihrer herbiziden Potenz und ihrer Selektivität in Kulturpflanzen anhand der biologischen Wirkung durch die folgenden Versuche charakterisiert:

#### *Gewächshausversuche*

Plastikblumentöpfe von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt wurden mit lehmigem Sand gefüllt und mit den Testpflanzen nach Arten getrennt bestückt. Hierbei handelt es sich vorwiegend um die Einsaat von Samen oder auch um ein Verpflanzen bei vegetativ vermehrten Arten. Die Wirkstoffe wurden in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels feinverteilernder Düsen bei Nachauflaufanwendung auf die Blätter der Testpflanzen und die noch bloß liegende Erdoberfläche gespritzt. Für die Blattbehandlung zog man die Pflanzen je nach Wuchsform in den Versuchsgefäßen erst bis zu einer Höhe von 3 bis 10 cm an und behandelte sie danach. Den Temperaturansprüchen der Testpflanzen kam man insofern entgegen, daß man sie in kühleren oder wärmeren Sektionen der Gewächshausanlagen aufstellte. Die Versuchsperiode dauerte 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen ausgewertet. Die Aufwandmengen der Prüfsubstanzen gelten als kg/ha Aktivsubstanz. Für die Auswertung diente eine Bonitierungskala von 0 bis 100. Dabei bedeutete 0 = keine Schädigung, 100 = Absterben der Pflanzen.

#### *Ergebnis*

Das Zahlenmaterial in den beigegeführten Tabellen veranschaulicht die Wirkung der Wirkstoffe bei Blattbehandlung nach dem Auflaufen von Kulturpflanzen und unerwünschten Pflanzen (Tab. 2 bis 12). Bemerkenswert ist hierbei, daß die neuen Verbindungen bezüglich der herbiziden Aktivität und des Wirkungsspektrums zu den als Vergleichsmittel herangezogenen Diurethanen hin tendieren. Die Schwerpunkte in der Selektivität für Kulturpflanzen sind jedoch andere. Das läßt sich am Beispiel Sojabohnen und Getreide vortrefflich demonstrieren. Bei diesen Kulturen werden Verträglichkeitsgrade erreicht, welche dem dafür bekannten 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazinon(4)-2,2-dioxid ebenbürtig sind (Tab. 5, 6.). Daneben existiert eine Reihe von Kulturpflanzen, deren Toleranz gerade gegenüber den erfindungsgemäßen Verbindungen hervorsticht, während die geprüften Vergleichsmittel ungeeignet sind. (Tab. 2, 4, 5).

Als Applikationsmethode können zwar das Einbringen in den Boden oder die Behandlung der Bodenoberfläche in Betracht gezogen werden, aber die Behandlung aufgelaufener Pflanzen verdient den Vorzug. Auch Spezialanwendungen wie die Unterblattspritzung (post directed, lay-ba) kommen in Frage. Hierbei wird der Spritzstrahl so gelenkt, daß die Blätter aufgelaufener, empfindlicher Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Mittel auf die darunterliegende Bodenfläche oder dort wachsende unerwünschte Pflanzen gelangen.

In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Mittel oder dieser enthaltende Mischungen außer bei den in den Tabellen aufgeführten Nutzpflanzen noch in einer weiteren großen Zahl von Kulturen zur Beseitigung unerwünschten Pflanzenwachstums eingesetzt werden.

Die Anwendungskonzentrationen können dabei von 0,1 bis 15 kg/ha und mehr betragen je nach dem Bekämpfungsobjekt.

Zur weiteren Verbreiterung des Wirkungsspektrums der neuen Einzelsubstanzen, zur Erzielung synergistischer Effekte oder zum Verbessern der Residualwirkung über den Boden lassen sich die neuen Verbindungen untereinander mischen oder zahlreiche andere herbizide oder wachstumsregulierende Verbindungen als Mischungs- und Kombinationspartner heranziehen.

Außerdem ist es möglich, die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszu-

bringen. Hierbei ist an Mittel zur Bekämpfung von Schädlichen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien zu denken. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralölsalzen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder Spurenelementmängeln eingesetzt werden.

5 Zur Aktivierung der herbiziden Wirkung können Netz- und Haftmittel sowie nichtphytotoxische Öle zugesetzt werden.

Die Anwendung erfolgt z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten, durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen

10 Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeeröle, sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlor-

15 kohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht. Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentrationen, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von

20 Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

25 An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen: Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäuren, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Lauryläthersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und

30 Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyäthylenoctylphenoläther, äthoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoläther, Tributylphenylpolyglykoläther, Isotridecylalkohol, Fettalkoholäthylenoxid-Kondensate, äthoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyäthylenalkyläther, äthoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykolätheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfit-

35 ablaugen und Methylcellulose. Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden. Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunst-

40 stoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

45 Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent.

#### Beispiel 4

50 Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 2 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

#### Beispiel 5

55 20 Gewichtsteile der Verbindung 8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die

60 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

#### Beispiel 6

20 Gewichtsteile der Verbindung 13 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichts-

65 teilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von

## 0 000 030

7 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

5

### Beispiel 7

20 Gewichtsteile der Verbindung 23 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction von Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

10

### Beispiel 8

20 Gewichtsteile des Wirkstoffs 7 mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

15

20

### Beispiel 9

3 Gewichtsteile der Verbindung 46 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

### Beispiel 10

30 Gewichtsteile der Verbindung 4 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

25

30

### Beispiel 11

40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 7 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält.

35

### Beispiel 12

20 Teile des Wirkstoffs 2 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettsäure-polyglykoläther 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

40

Tabelle 1 — Liste der Testpflanzen

45

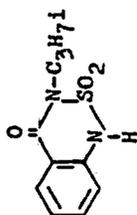
Botanischer Name	Abkürzung in Tabellen	Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
50 <i>Amaranthus retroflexus</i>	Amar. ret.	zurückgekrümmter Fuchsschwanz	redroot pigweed
<i>Apium graveolens</i>	Apium grav.	Sellerie	Celery
55 <i>Arachis hypogaea</i>	Arach. hyp.	Erdnuß	peanuts (groundnuts)
<i>Carthamus tinctorius</i>	Carth. tinct.	Färberdistel	safflower
<i>Centaurea cyanus</i>	Cent. cyan.	Kornblume	cornflower
60 <i>Daucus carota</i>	Daucus carot.	Möhre	carrots
<i>Datura stramonium</i>	Datura stram.	gemeiner Stechapfel	Jimsonweed
65 <i>Desmodium tortuosum</i>	Desmod. tort.		Florida beggarweed

Tabelle 1 (Fortsetzung) — Liste der Testpflanzen

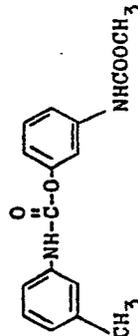
Botanischer Name	Abkürzung in Tabellen	Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
<i>Euphorbia helioscopia</i>	Euphorb. heliosc.	Sonnenwolfsmilch	wart weed
<i>Euphorbia geniculata</i>	Euphorb. genic.	südamerikanische Wolfsmilchart	Southamerican member of the spurge family
<i>Glycine max</i>	Glyc. max	Soja	soybeans
<i>Lamium spp.</i>	Lamium spp.	Taubnesselarten	dead-nettle
<i>Matricaria spp.</i>	Matric. spp.	Kamillearten	chamomile
<i>Mercurialis annua</i>	Mercur. annua	einjähriges Bingelkraut	annual mercury
<i>Sesbania exaltata</i>	Sesb. exalt.	Türibaum	hemp sesbania (coffeeweed)
<i>Setaria spp.</i>	Setaria spp.	Borstenhirsearten	foxtail spp.
<i>Sinapis alba</i>	Sinap. alba	weißer Senf	white mustard
<i>Stellaria media</i>	Stell. media	Vogelsternmiere	chickweed
<i>Solanum nigrum</i>	Solan nigr.	schwarzer Nachtschatten	black nightshade
<i>Triticum aestivum</i>	Tritic. aest.	Weizen	wheat
<i>Xanthium pensylvanicum</i>	Xanth. pens.	Spitzklette	common cocklebur
<i>Zea mays</i>	Zea mays	Mais	Indian corn
<i>Beta vulgaris</i>	Beta vulg.	Zuckerrübe	sugar beets
<i>Chrysanthemum segetum</i>	Chrys. seg.	Saatwucherblume	corn marigold
<i>Chenopodium album</i>	Chen. alb.	Weißer Gänsefuß	lambquarters (goosefoot)
<i>Echinochloa crus galli</i>	Echin. c. g.	Hühnerhirse	barnyardgrass
<i>Gossypium hirsutum</i>	Gossyp. hirs.	Baumwolle	cotton
<i>Ipomoea spp.</i>	Ipom. spp.	Prunkwindearten	morningglory
<i>Oryza sativa</i>	Oryza sat.	Reis	rice
<i>Polygonum persicaria</i>	Polyg. pers.	Flohknöterich	ladythumb

Tabelle 2—  
 Selektive Wirkungen bei Gemüsekulturen bei Nachaufauffanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Testpflanzen und % Schädigung				
		Apium grav.	Daucus carota	Euphorbia heliosc.	Datura stram.	Lamium spp.
1	1,0	0	0	100	100	100 <sup>+) </sup>
	2,0	0	10	100	100	100
	4,0	0	20	—	—	—
4	1,0	0	0	75	100	13
	2,0	0	0	80	90	53
	4,0	10	0	—	—	100
bekannt	1,0	60	100	0	100	30
	2,0	90	100	10	100	85
	4,0	90	100	—	—	—
bekannt	1,0	0	100	100	100	100
	2,0	10	100	100	100	100
	4,0	20	100	—	—	—



bekannt

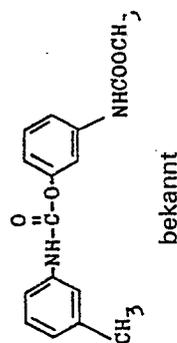


bekannt

O=keine Schädigung 100=totale Schädigung <sup>+)</sup>  Setaria spp. 92

Tabelle 3  
 Selektive herbizide Wirkung neuer Verbindungen in Getreide und Mais bei Hachauflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Tritic. aest.	Zea mays	Cent. cyan.	Testpflanzen und % Schädigung			Mercur. annua	Sinap. alba	Stell. media
					Datura stram.	Lamium purp.	Matric. spp.			
90	0,5	0	5	—	100	100	100	75	92	98
	1,0	0	15	—	100	100	100	75	92	98
	2,0	0	25	90	100	100	100	80	95	98
98	0,5	0	10	—	100	100	50	50	90	95
	1,0	0	20	—	—	100	50	50	90	95
	2,0	0	30	100	—	100	50	95	95	95
96	2,0	0	—	50	—	100	—	100	90	—
	0,5	0	30	85	100	100	63	47	95	98
	1,0	6	30	90	100	100	63	67	97	98
	2,0	10	40	100	100	100	63	77	99	98

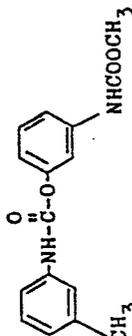


0=keine Schädigung 100=totale Schädigung

Tabelle 4—  
Wirkung neuer Verbindungen bei der selektiven Beseitigung von Unkräutern in Ölsaaten bei Nachflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Arach. hyp.	Carth. tinct.	Glyc. max	Testpflanzen und % Schädigung					
					Amar. ret.	Desmod. tort.	Euphorb. genic.	Sesb. exal.	Solan. nigr.	Xanth pens.
1	0,5	0	—	4	88	98	57	97	50	100
	1,0	0	0	7	90	98	57	98	60	100
	2,0	5	0	11	98	100	67	100	60	100
98	0,5	0	—	0	100	100	90	100	50	100
	1,0	0	0	15	100	100	95	100	70	100
	2,0	10	0	30	100	100	95	100	100	100
105	0,5	0	—	0	100	10	100	100	100	40
	1,0	0	0	0	100	30	100	100	100	40
	2,0	10	0	0	100	100	100	100	100	40
8	0,5	0	—	0	100	10	50	100	40	30
	1,0	0	0	0	100	10	100	100	50	30
	2,0	0	0	10	100	60	100	100	50	30
107	2,0	0	0	20	100	20	90	100	60	40

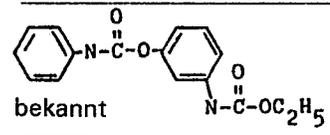
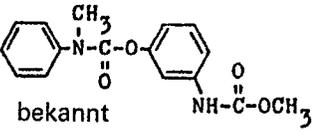
Tabelle 4 - Fortsetzung  
 Wirkung neuer Verbindungen bei der selektiven Beseitigung von Unkräutern in Ölsaaten bei Nachflaufanwendung  
 im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Arach. hyp.	Carth. tinct.	Glyc. max	Testpflanzen und % Schädigung				Solan. nigr.	Xanth pens.
					Amar. ret.	Desmod. tort.	Euphorb. genic.	Sesb. exal.		
 bekannt	0,5	0	—	30	50	100	100	100	40	30
	1,0	10	—	30	60	100	100	100	60	100
	2,0	10	—	35	60	100	100	100	60	100

0=keine Schädigung 100=totale Schädigung

**0 000 030**

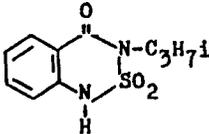
Tabelle 5—  
 Selektive Unkrautbekämpfung mit neuen Verbindungen in Getriebe bei Nachauflaufanwendung  
 im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Testpflanzen und % Schädigung			
		Triticum aestivum	Mercurialis annua	Sinapis alba	Stellaria media
9	1,0	—	100	100	100
	2,0	0	100	100	100
14	1,0	—	—	100	100
	2,0	0	—	100	100
17	1,0	—	100	100	100
	2,0	0	100	100	100
37	1,0	—	0	100	100
	2,0	0	0	100	100
35	1,0	—	0	100	100
	2,0	0	0	100	100
39	1,0	—	0	100	100
	2,0	0	80	100	100
45	1,0	—	40	70	100
	2,0	0	80	90	100
85	1,0	—	100	100	100
	2,0	0	100	100	—
 bekannt	2,0	20	100	100	100
	 bekannt	1,0	82	—	100
	2,0	92	—	100	—

0=keine Schädigung 100=totale Schädigung

**0 000 030**

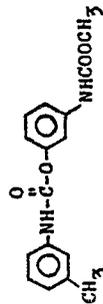
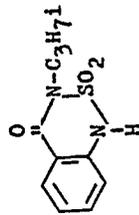
Tabelle 5—Fortsetzung

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Testpflanzen und % Schädigung			
		Triticum aestivum	Mercurialis annua	Sinapis alba	Stellaria media
 bekannt	1,0	0	38	100	100
	2,0	0	55	100	100
32	2,0	0	—	100	100
225	2,0	30	70	100	100
206	0,5	—	100	100	100
	2,0	0	100	100	100
231	0,5	—	70	100	100
	2,0	0	100	100	100
233	0,5	—	—	100	100
	2,0	0	—	100	100
144	0,5	0	100	—	100
	2,0	0	100	—	100
241	0,5	0	100	—	100
	2,0	0	100	—	100
217	0,5	0	30	70	—
	2,0	0	100	95	—

0=keine Schädigung 100=Pflanzen abgestorben

Tabelle 6 —  
Bekämpfung breitblättriger Unkräuter in Erdnüssen bei Nachaufauffanwendung in Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Arachys hypog.	Testpflanzen und % Schädigung				Xanthium pensyl.
			Amaranthus retro.	Desmodium tort.	Sesbania exalt.		
90	0,5	5	100	100	100	50	
	2,0	20	100	100	100	50	
103	0,5	0	100	90	95	50	
	2,0	0	100	90	95	50	
9	0,5	10	100	90	95	80	
	2,0	10	100	90	95	90	
14	0,5	0	20	20	80	0	
	2,0	0	50	90	95	20	
17	0,5	0	10	90	85	0	
	2,0	0	30	90	85	25	
	0,5	0	0	0	0	60	
	2,0	10	40	0	20	100	



O=keine Schädigung 100=totale Schädigung

**0 000 030**

Tabelle 7—  
Wirkung neuer Verbindungen bei Nachauflaufenwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha a.S.	Testpflanzen und % Schädigung			
		<i>Centaurea cyanus</i>	<i>Lamium spp.</i>	<i>Sinapis alba</i>	<i>Stellaria media</i>
61	2,0	100	100	100	100
53	2,0	100	100	100	100
58	2,0	100	100	100	100
214	1,0	90	—	100	100
239	1,0	45	—	100	100
80	1,0	90	—	100	100
237	0,5	85	—	95	100
236	0,5	95	—	95	100
211	1,0	85	—	100	100
210	2,0	55	—	70	100
216	2,0	90	—	95	100
212	1,0	55	—	100	100

0=keine Schädigung 100=Pflanzen abgestorben

Tabelle 8—  
Neue Verbindungen mit selektiver herbizider Wirkung bei Erdnüssen bei Nachaufaufbehandlung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Arach. hyp.	Amar. ret.	Datura stram.	Testpflanzen und % Schädigung				Sesb. exalt.	Solan. nigr.	Xanth. pens.
					Desmod. spp.	Echin. c. g.	Ipom. spp.				
59	0,5	0	100	100	—	80	50	100	100	40	
	2,0	0	100	100	—	80	100	100	100	100	
199	0,5	0	95	10	100	30	20	100	100	20	
	2,0	5	100	20	100	30	60	100	100	20	
149	0,5	0	100	40	—	30	0	100	100	10	
	2,0	0	100	100	—	40	100	100	100	30	
213	0,5	0	100	100	—	40	40	100	100	100	
	2,0	0	100	100	—	60	80	100	100	100	
181	0,5	0	100	100	—	10	80	90	100	20	
	2,0	0	100	100	—	40	100	100	100	20	
132	0,5	0	100	100	—	60	10	100	100	100	
	2,0	0	100	100	—	60	40	100	100	100	
209	0,5	0	45	100	—	50	20	100	100	40	
	2,0	15	100	100	—	50	40	100	100	40	
67	0,25	0	18	—	25	—	—	100	28	—	
	2,0	0	100	—	100	—	—	100	65	—	
150	1,0	0	70	—	100	—	60	—	—	80	

0=keine Schädigung 100=Pflanzen abgetötet

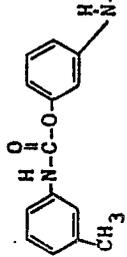
Tabelle 9—  
 Neue Verbindungen mit selektiver herbizider Wirkung bei Getreide und Mais bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Tritic. aest.	Zea mays	Amar. ret.	Testpflanzen und % Schädigung				Sinapis alba	Solan. nigr.
					Cent. cyan.	Chrys. seg.	Lamium spp.	Matric. spp.		
218	0,5	0	0	100	100	100	100	90	95	100
	1,0	0	0	100	100	100	100	100	100	100
201	0,5	0	0	100	100	100	100	50	90	100
	1,0	0	10	100	100	100	100	100	95	100
118	0,5	0	0	100	30	—	70	40	100	10
	2,0	0	0	100	60	—	100	60	100	30
187	0,5	0	0	100	60	—	100	40	100	70
	2,0	20	10	100	60	—	100	60	100	100
115	2,0	0	0	73	—	93	70	—	100	60

0=keine Schädigung 100=Pflanzen abgetötet

Tabelle 10  
 Neue Wirkstoffe mit selektiver herbizider Wirkung bei Baumwolle und Zuckerrüben  
 bei Nachauflaufbehandlung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Beta vulg.	Gossyp. hirs.	Testpflanzen und % Schädigung				Sojan. nigr.
				Amar. ret.	Datura stram.	Lamium spp.	Soian. nigr.	
240	0,25	0	0	100	100	100	100	100
	2,0	0	5	100	100	100	100	100
	0,25	0	27	6	82	100	100	46
	2,0	2	78	16	100	100	100	92



bekannt

O=keine Schädigung 100=Pflanzen abgestorben

Tabelle 11—  
 Wirkstoffe mit selektiver herbizider Wirkung bei Mais und Soja bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Glyc. max	Zea mays	Amar. ret.	Chenop. album	Desmod. tort.	Ipomoea spp.	Testpflanzen und % Schädigung		
								Lamium spp.	Mercur. annua spp.	Setaria spp.
70	0,5	0	0	100	100	100	80	100	70	55
	2,0	10	10	100	100	100	90	100	100	70
151	0,25	0	0	30	100	—	70	100	60	70
	2,0	0	5	100	100	100	95	100	100	85
176	0,25	0	0	100	100	—	20	95	50	—
	2,0	0	0	100	100	100	90	100	100	—

O=keine Schädigung 100=Pflanzen abgestorben

**Tabelle 12**  
**Wirkstoffe mit selektiver herbizider Wirkung bei Baumwolle, Erdnüssen und Reis**  
**bei Nachaufaufanwendung im Gewächshaus**

Wirkstoff Nr.	kg/ha	Arachys		Gossyp.		Oryza		Amar.		Datura		Lamium		Polyg.		Solan.	
		hyp.	hyp.	hirs.	hirs.	sat.	sat.	ret.	ret.	stram.	stram.	spp.	spp.	pers.	pers.	nigr.	nigr.
207	0,25	0	0	0	0	10	10	70	70	100	100	70	70	100	100	100	100
	1,0	0	0	0	0	10	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2,0	0	0	10	10	10	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
250	1,0	0	0	5	5	5	5	45	45	100	100	100	100	80	80	100	100
	2,0	0	0	5	5	5	5	100	100	100	100	100	100	90	90	100	100
223	0,25	10	10	10	10	0	0	45	45	75	75	100	100	70	70	100	100
	1,0	10	10	20	20	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

0=keine Schädigung 100=Pflanzen abgestorben

0 000 030

Tabelle 13—  
 Selektive Bekämpfung von Unkräutern mit neuen Verbindungen in Getreide und Mais bei  
 Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	kg/ha a.S.	Triticum aestivum	Testpflanzen und % Schädigung			Stellaria media
			Zea mays	Lamium amplexicaule	Sinapis alba	
222	0,25	10	0	100	95	95
235	1,0	10	15	100	90	98
111	2,0	0	10	100	—	90
150	1,0	0	15	80	100	100
134	0,5	0	15	100	90	100
248	1,0	10	10	100	—	90

0=keine Schädigung 100=Pflanzen völlig abgestorben

Tabelle 14—  
Bekämpfung von Unkräutern mit neuen Verbindungen in Erdnüssen bei Nachaufaufwendung im Gewächshaus

Wirkstoff- Nr.	kg/ha a.S.	Arachis hypogaea	Testpflanzen und % Schädigung			
			Amaranthus retroflexus	Nicandra physaloides	Sesbania exaltata	Solanum nigrum
220	0,5	0	100	100	100	100
208	0,5	0	100	100	100	100
232	1,0	5	100	—	100	100

0=keine Schädigung 100=Pflanzen völlig abgestorben

Tabelle 15—  
Bekämpfung von Euphorbia geniculata mit neuen Verbindungen in Sojabohnen bei  
Nachaufaufwendung im Gewächshaus

Wirkstoff- Nr.	kg/ha a.S.	Testpflanzen und % Schädigung Euphorbia geniculata	
		Glycine max	Euphorbia geniculata
87	1,0	0	90
	2,0	0	90
235	1,0	15	98
222	1,0	15	80
221	1,0	15	80

0=keine Schädigung 100=Pflanzen völlig abgestorben

**0 000 030**

Tabelle 16—  
Vernichtung von *Chenopodium album* und *Stellaria media* mit neuen  
Verbindungen in Rüben bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff- Nr.	kg/ha a.S.	Testpflanzen und % Schädigung		
		Beta vulgaris	Chenopodium album	Stellaria media
251	0,5	10	94	98

0=keine Schädigung 100=Pflanzen völlig abgestorben

Tabelle 17—  
Bekämpfung von *Chenopodium album* und *Sesbania exaltata* mit neuen  
Verbindungen in Pfefferminze bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff- Nr.	kg/ha a.S.	Testpflanzen und % Schädigung		
		Mentha piperita	Chenopodium album	Sesbania exaltata
215	1,0	0	95	90
258	1,0	0	100	80

0=keine Schädigung 100=Pflanzen völlig abgestorben

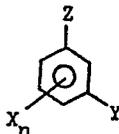
Tabelle 18—  
Herbizide Wirkung bei Nachauflauf im Gewächshaus

Wirkstoff- Nr.	kg/ha a.S.	Testpflanzen und % Schädigung		
		Centaurea cyanus	Ipomoea spp.	Echinochloa crus galli
246	3,0	100	100	100
215	3,0	100	100	90
252	3,0	90	70	—
258	3,0	100	100	100
152	3,0	100	100	—

Patentansprüche

1. Diurethan der allgemeinen Formel

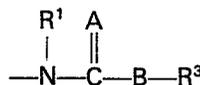
5



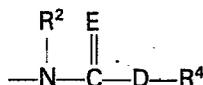
10 in der Z den Rest

15

und Y den Rest



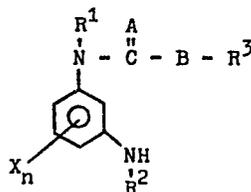
20



bedeutet, wobei Z immer verschieden ist von Y und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-carbonylalkyl mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogen substituiertes Benzyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder durch Halogen oder Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen oder durch Halogen substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkynyl mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, Bicycloalkyl mit 7 bis 8 Kohlenstoffatomen, Tricycloalkyl mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen; einen Phenylring mit ankondensiertem Ringsystem, phenyl, ein- oder mehrfach substituiertes Phenyl, mit den Substituenten Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten und X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Halogen, Nitro oder Amino, n 1 bis 4 und A, B, D, E jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, wobei nicht alle Reste A, B, D, E gleichzeitig Sauerstoff bedeuten und wobei mindestens einer dieser Reste immer Schwefel bedeutet.

- 25 2. Herbizid, enthaltend als Wirkstoff ein Diurethan gemäß Anspruch 1.
- 30 3. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses durch Behandlung mit einem Diurethan, *dadurch gekennzeichnet*, daß man ein Diurethan gemäß Anspruch 1 verwendet.
- 35 4. Verfahren zur Herstellung eines Diurethans gemäß Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, daß man ein Phenylaminourethan der Formel

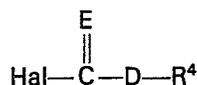
45



50

in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A, B, X und n die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise umgesetzt mit einem Halogenameisensäureester der Formel

55

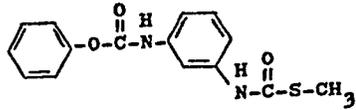


60

in der R<sup>4</sup>, D und E die in Anspruch 1 genannte Bedeutungen haben und Hal ein Halogenatom bedeutet oder mit Schwefelkohlenstoff und einem Alkylierungsmittel bei einer Temperatur im Bereich von -20° bis 150°C umgesetzt.

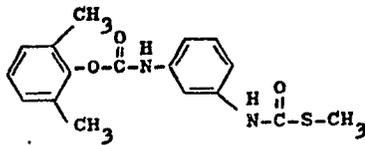
65 5. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel

0 000 030



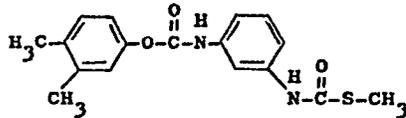
5

6. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



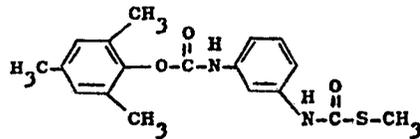
10

7. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



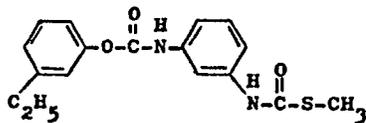
20

8. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



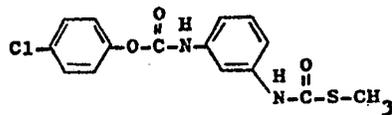
25

9. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



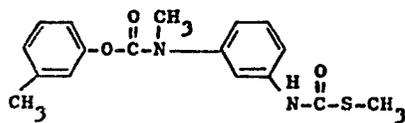
35

10. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



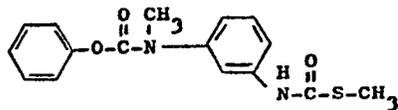
40

11. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



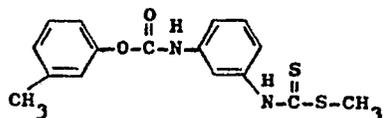
50

12. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



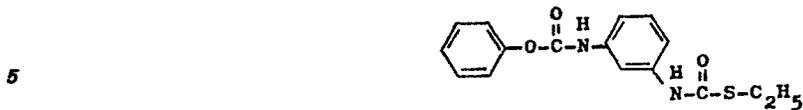
55

13. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel

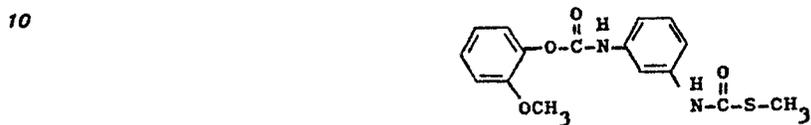


65

14. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



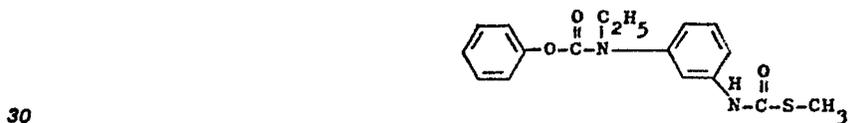
15. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



16. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



17. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel



18. Diurethan gemäß Anspruch 1 mit der Formel

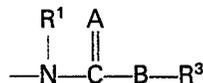


40 Claims

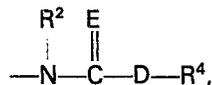
1. A diurethane of the general formula



50 where Z denotes the radical



55 and Y denotes the radical



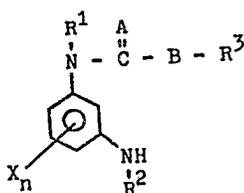
60 Z always being different from Y and R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> being identical or different and each denoting hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, alkoxyalkyl of 2 to 4 carbon atoms, alkoxyalkyl of 3 to 5 carbon atoms, haloalkyl of 1 to 4 carbon atoms, unsubstituted benzyl, or benzyl substituted by alkyl of 1 to 4 carbon atoms or halogen, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> being identical or  
65 different and each denoting unsubstituted alkyl of 1 to 6 carbon atoms, alkyl of 1 to 4 carbon atoms

substituted by halogen, alkoxy of 1 or 2 carbon atoms, halogen-substituted phenyl or unsubstituted phenyl, alkenyl of 2 to 4 carbon atoms, alkynyl of 3 or 4 carbon atoms, unsubstituted or C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl-substituted cycloalkyl of 5 to 8 carbon atoms, bicycloalkyl of 7 or 8 carbon atoms, tricycloalkyl of 10 to 15 carbon atoms, phenyl with a fused ring system, phenyl or mono- or poly-substituted phenyl with the substituents alkyl of 1 to 4 carbon atoms, halogen or alkoxy of 1 to 3 carbon atoms, X denotes hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, haloalkyl of 1 to 3 carbon atoms, alkoxy of 1 or 2 carbon atoms, halogen, nitro or amino, n denotes one of the integers 1, 2, 3 and 4, and A, B, D and E are identical or different and each denotes oxygen or sulfur (with the proviso that the radicals A, B, D and E are not simultaneously oxygen and one of the radicals always denotes sulfur).

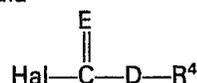
2. A herbicide containing as the active ingredient a diurethane as claimed in claim 1.

3. A process for combatting the growth of unwanted plants by treatment with a diurethane, wherein a diurethane as claimed in claim 1 is used.

4. A process for the manufacture of a diurethane as claimed in claim 1, wherein a phenylaminourethane of the formula

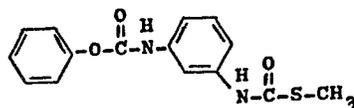


where R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A, B, X and n have the meanings given in claim 1, is reacted in a conventional manner with a haloformic acid ester of the formula

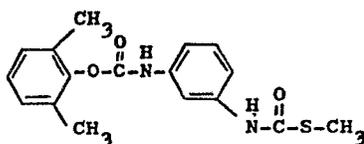


where R<sup>4</sup>, D and E have the meanings given in claim 1 and Hal is halogen, or is reacted with carbon disulfide and an alkylating agent at from -20° to 150°C.

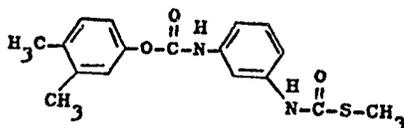
5. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



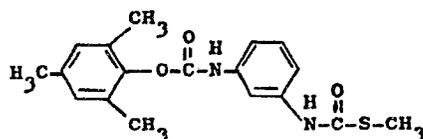
6. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



7. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula

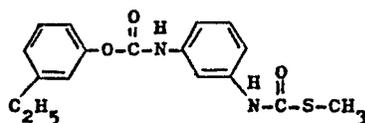


8. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula

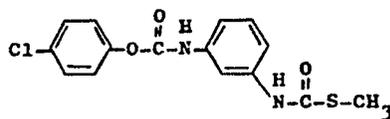


9. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula

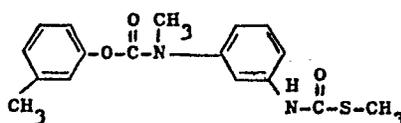
0 000 030



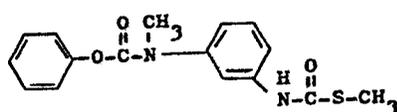
10. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



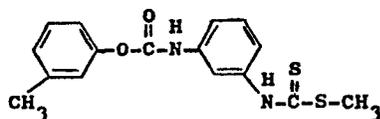
11. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



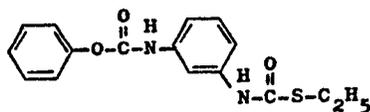
12. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



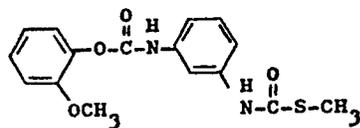
13. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



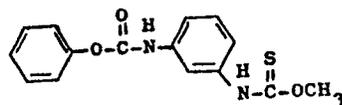
14. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



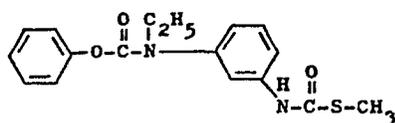
15. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



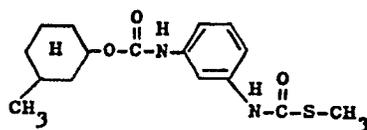
16. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula



17. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula

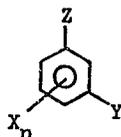


18. A diurethane as claimed in claim 1 of the formula

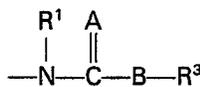


10 Revendications

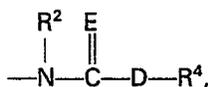
1. Diuréthane de formule générale



20 dans laquelle Z représente le reste



et Y le reste

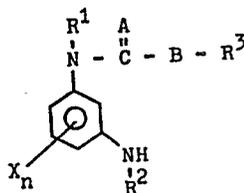


Z étant toujours différent de Y et R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentant indépendamment l'un de l'autre de l'hydrogène, un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un alcoxyalkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, un alkoxy-carbonylalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub>, un halogène-alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un benzyle éventuellement substitué par un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> ou un halogène, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentant indépendamment l'un de l'autre un alkyle non substitué en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> ou un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> substitué par un halogène ou un alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub> ou par un phényle substitué par un halogène ou non substitué, un alcényle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, un alcinyle en C<sub>3</sub> à C<sub>4</sub>, un cycloalkyle en C<sub>5</sub> à C<sub>8</sub> éventuellement substitué par un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un bicycloalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>8</sub>, un tricycloalkyle en C<sub>10</sub> à C<sub>15</sub>, un noyau phényle sur lequel est condensé un cycle, phényle, phényle substitué une ou plusieurs fois avec comme substituants un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un halogène ou un alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, et X représente de l'hydrogène, un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un halogène-alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, un alcoxy en C<sub>1</sub> à C<sub>2</sub>, un halogène, un nitro ou un amino, n vaut de 1 à 4 et A, B, D, E représentent chacun indépendamment l'un de l'autre de l'oxygène ou du soufre, les restes A, B, D, E ne représentant pas tous de l'oxygène, l'un au moins de ces restes étant du soufre.

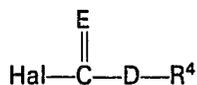
2. Herbicide contenant comme principe actif un diuréthane selon la revendication 1.

3. Procédé de lutte contre la croissance des plantes adventices par traitement avec un diuréthane, caractérisé par le fait qu'on utilise un diuréthane selon la revendication 1.

4. Procédé de préparation d'un diuréthane selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on fait réagir, de façon connue en soi, un phénylamino-uréthane de formule



55 dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, A, B, X et n ont la signification indiquée dans la revendication 1, avec un ester d'acide halogénoformique de formule



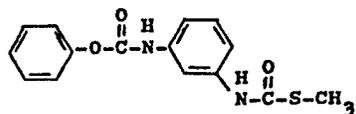
65 dans laquelle R<sup>4</sup>, D et E ont la signification indiquée dans la revendication 1 et Hal est un atome

**0 000 030**

d'halogène, ou avec du sulfure de carbone et un agent d'alkylation à une température comprise entre -20 et 150°C.

5. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

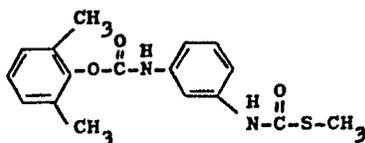
5



10

6. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

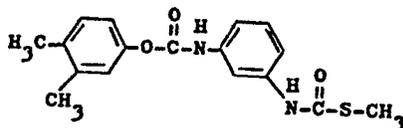
15



20

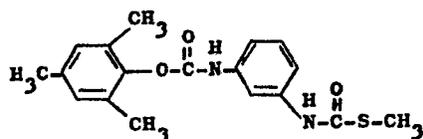
7. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

25



8. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

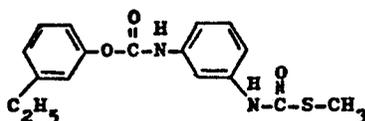
30



35

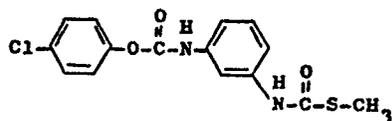
9. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

40



10. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

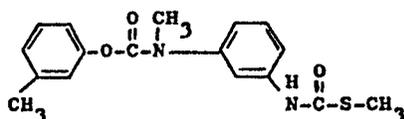
45



50

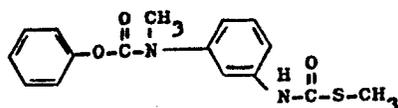
11. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

55



12. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

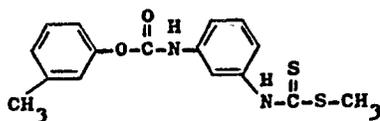
60



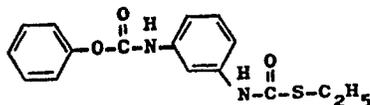
65

13. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

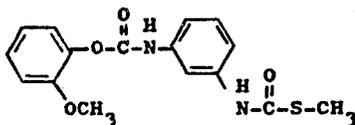
0 000 030



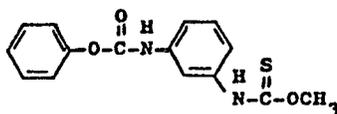
14. Diuréthane selon la revendication 1 de formule



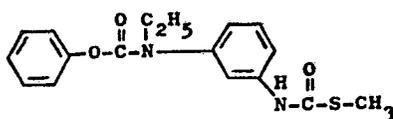
15. Diuréthane selon la revendication 1 de formule



16. Diuréthane selon la revendication 1 de formule



17. Diuréthane selon la revendication 1 de formule



18. Diuréthane selon la revendication 1 de formule

