

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 280 249 A1

4(51) A 01 N 43/52

A 01 N 37/00

A 01 N 37/34

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N / 326 414 4

(22) 09.03.89

(44) 04.07.90

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld, 4400, DD

(72) Schiewald, Ekkehard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wolter, Gerhard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Lange, Norbert, Dipl.-Agr.-Ing.; Mory, Wolfgang, Dipl.-Agr.-Ing.; Braun, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Walek, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Herbizide Mittel

(55) 1-(Aryloxycarbonylalkylen)-benzimidazole; Monokotyle; Dikotyle; Unkräuter; Kulturpflanzen; Getreide; Mais;

Kartoffeln; Leguminosen; Zuckerrüben; pflanzenverträglich

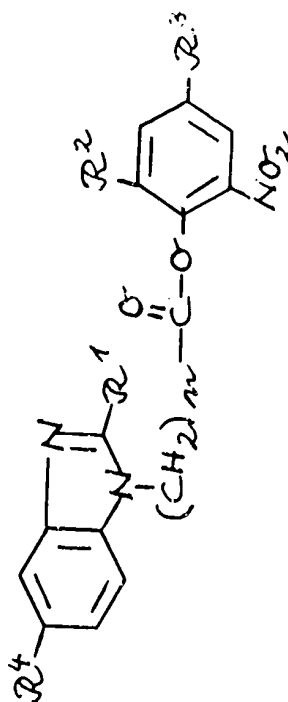
(57) Die Erfindung betrifft neue herbizid wirksame Mittel zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, insbesondere in Getreide, Mais, Zuckerrüben, Kartoffeln und Leguminosen.

Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff

1-(Aryloxycarbonylalkylen)-benzimidazole der allgemeinen Formel, in der R¹ Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl;

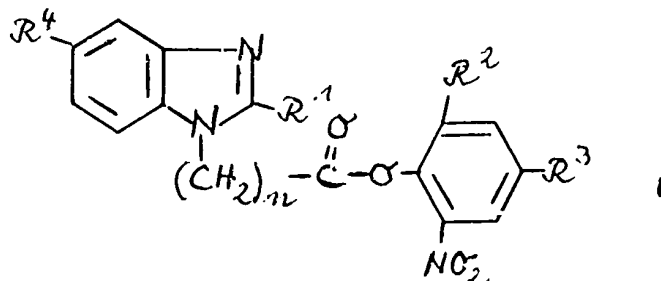
R² Methyl, Cyclohexyl oder eine Nitrogruppe; R³ Cyclohexyl oder eine Nitrogruppe; R⁴ Wasserstoff oder eine

Nitrogruppe und n 1 oder 2 bedeuten. Formel



Patentanspruch:

Herbizide Mittel zur selektiven Bekämpfung monokotyler und dikotyler Unkräuter in landwirtschaftlichen und gärtnerischen Kulturen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff 1-(Aryloxy-carbonylalkylen)-benzimidazole der allgemeinen Formel



in der

- R¹ Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl;
 - R² Methyl, Cyclohexyl oder eine Nitrogruppe;
 - R³ Cyclohexyl oder eine Nitrogruppe;
 - R⁴ Wasserstoff oder eine Nitrogruppe;
 - n 1 oder 2 bedeuten,
- enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue herbizidwirksame Mittel zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, insbesondere in Getreide, Mais, Zuckerrüben, Kartoffeln und Leguminosen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazino(1,2-a)benzimidazole und/oder ihre tautomeren Formen sich als Wirkstoffe für biozide Mittel, beispielsweise Akarizide, Insektizide und Fungizide eignen (DE-OS 2144505). In einer weiteren Patentschrift (DE-OS 2527677), die sich auf ein neues Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazino(1,2-a)benzimidazolen bezieht, werden ebenfalls diese Verbindungen als fungizid wirksame Mittel beansprucht. Weiterhin werden in den DD-PS 214054 und 227035 2-substituierte 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazino(1,2-a)benzimidazole bzw. 10-Acyl-2,2-dimethyl-4-oxo-3H-1,3,5-triazino(1,2-a)benzimidazole als herbizide Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung in Kulturpflanzenbeständen beschrieben.

Ein Nachteil in der Anwendung dieser Wirkstoffe als Herbizide besteht darin, daß zur ausreichenden Bekämpfung der Ungräser und Unkräuter relativ hohe Aufwandmengen zwischen 4 und 10 kg AS/ha benötigt werden, was unter den heutigen Bedingungen in der Landwirtschaft ökonomisch und ökologisch nicht mehr vertretbar ist. Ein weiterer Nachteil ist die zunehmende Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen bei den geschilderten hohen Aufwandmengen.

In der Patenliteratur wurde ein Verfahren zur Herstellung von 1-(Aryloxy-carbonylmethyl)-benzimidazolen beschrieben, wobei die entstehenden Verbindungen als Zwischenprodukte in der organisch-chemischen Industrie verwendet werden können.

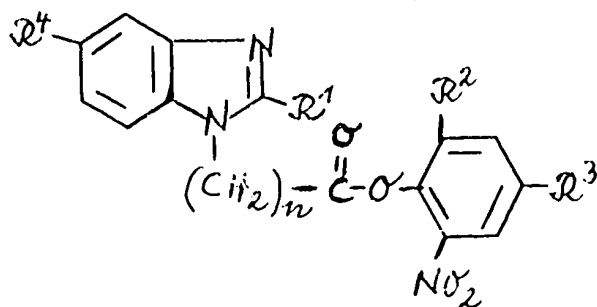
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neue herbizide Mittel zu entwickeln, die bei niedrigen Aufwandmengen eine verbesserte Unkrautbekämpfung bewirken, von den Kulturpflanzen toleriert werden, ein breites Wirkungsspektrum aufweisen, insbesondere Ungräser und dikotyle Problemunkräuter erfassen, Nachfrüchte nicht schädigen und die ökonomisch den gewachsenen Anforderungen des Einsatzes in der Landwirtschaft entsprechen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue herbizide Mittel zu entwickeln, die bei niedrigen Aufwandmengen eine sehr gute Unkrautbekämpfung bewirken, dabei ein breites Wirkungsspektrum aufweisen und von einer Reihe Kulturpflanzen gut toleriert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die neuen herbiziden Mittel neben den üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoff 1-(Aryloxy-carbonylalkylen)-benzimidazole der allgemeinen Formel

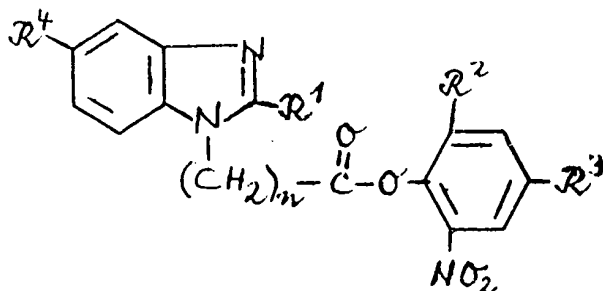


in der R¹ Wasserstoff, Methyl- oder Trifluormethyl;
 R² Methyl, Cyclohexyl oder eine Nitrogruppe;
 R³ Cyclohexyl oder eine Nitrogruppe;
 R⁴ Wasserstoff oder eine Nitrogruppe;
 n 1 oder 2 bedeuten;

enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen neuen herbizid wirksamen Verbindungen der allgemeinen Formel erfolgt durch Alkylierung der Benzimidazole über das Natriumsalz mit den entsprechenden im Phenylrest substituierten Chlorcarbonsäurearylestern in Acetonitril beziehungsweise in Gemischen von Acetonitril mit Dimethylformamid. Einige der dargestellten substituierten Benzimidazole der allgemeinen Formel sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel



Wirkstoff-Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n	Fp °C
I/1	H	CH ₃	NO ₂	H	1	167-169
I/2	CF ₃	CH ₃	NO ₂	H	1	83-85
I/3	H	C ₆ H ₁₁ -c	NO ₂	H	1	135-137
I/4	CF ₃	C ₆ H ₁₁ -c	NO ₂	H	1	187-192
I/5	CF ₃	NO ₂	C ₆ H ₁₁ -c	H	1	270-274
I/6	H	C ₆ H ₁₁ -c	NO ₂	H	2	76-78
I/7	CH ₃	CH ₃	NO ₂	H	1	158-161
I/8	CH ₃	C ₆ H ₁₁ -c	NO ₂	H	1	212-216
I/9	H	C ₆ H ₁₁ -c	NO ₂	NO ₂	1	185-190
I/10	H	NO ₂	C ₆ H ₁₁ -c	H	1	132-135

Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen der allgemeinen Formel weisen eine sehr gute herbizide Wirkung gegen Ungräser und Unkräuter in Kulturpflanzenbeständen, wie zum Beispiel Getreide, Mais, Zuckerrüben, Kartoffeln und Leguminosen, auf. Diese erfindungsgemäßen Wirkstoffe können im Vorauf- und im Nachaufverfahren mit Aufwandmengen von 0,5 bis 5,0 kg AS/ha, vorzugsweise zwischen 1,0 und 3,0 kg AS/ha, angewendet werden. Besonders hervorzuheben ist dabei die überraschende und sehr gute herbizide Wirkung gegen schwer bekämpfbare Unkräuter, wie zum Beispiel Klettenlabkraut (*Galium aparine*) und Saatwucherblume (*Chrysanthemum segetum*) sowie gegen schwer bekämpfbare Ungräser, beispielsweise Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*) und Windhalm (*Apera spica-venti*) in Kulturen von Getreide, Mais, Kartoffeln, Zuckerrüben und Leguminosen.

Von besonderem Vorteil ist es, daß von den erfindungsgemäßen Wirkstoffen solche vielfach schwer bekämpfbaren monokotylen- und dikotylen Unkräuter gleichzeitig erfaßt werden, ohne dabei die genannten Kulturpflanzen zu schädigen, wozu bekannte Herbizide aus dem Stand der Technik nicht in der Lage sind. Diese neuen erfindungsgemäßen Wirkstoffe der allgemeinen Formel stellen somit eine Bereicherung des Standes der Technik dar.

Die Anwendung dieser neuen herbiziden Mittel erfolgt zweckmäßigerweise in den für Unkrautbekämpfungsmitteln üblichen Zubereitungs- bzw. Ausbringungsformen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, die unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen, beziehungsweise Verdünnungsmitteln, zumeist unter Beigabe oberflächenaktiver Stoffe und anderer Formulierungshilfsmittel bereitet und zur Anwendung mit Wasser verdünnt werden können. Die hergestellten Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90, Gew.-% Wirkstoff. Die Anwendungsformen richten sich nach dem Verwendungszweck. Sie haben in jedem Falle eine feine Verteilung der wirksamen Substanzen zu gewährleisten. Die Herstellung der Zubereitungen erfolgt in an sich bekannter Weise durch Misch- oder Mahlverfahren. Die nachstehend aufgeführten Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Zum Nachweis der herbiziden Wirkung und der Kulturpflanzenverträglichkeit wurden Versuche sowohl im Gewächshaus als auch im Freiland durchgeführt.

Nachstehend aufgeführte Kulturpflanzen, Ungräser und Unkräuter wurden zur Bewertung des Bekämpfungserfolges herangezogen und durch die angegebenen Buchstaben gekennzeichnet.

Tabelle 2 Kennbuchstaben der bewerteten Pflanzenarten

A	Gerste	<i>Hordeum vulgare</i>
B	Weizen	<i>Triticum aestivum</i>
C	Roggen	<i>Secale cereale</i>
D	Hafer	<i>Avena sativa</i>
E	Mais	<i>Zea mays</i>
F	Zuckerrüben	<i>Beta vulgaris</i>
G	Kartoffeln	<i>Solanum tuberosum</i>
H	Erbsen	<i>Pisum sativum</i>
I	Ackerbohnen	<i>Vicia faba</i>
K	Lupinen	<i>Lupinus albus</i>
L	Soja	<i>Glycine max</i>
M	Hühnerhirse	<i>Echinochloa crus-galli</i>
N	Windhalm	<i>Apera spica-venti</i>
O	Einjährige Risppe	<i>Poa annua</i>
P	Klettenlabkraut	<i>Galium aparine</i>
Q	Vogelmiere	<i>Stellaria media</i>
R	Stengelumfassende Taubnessel	<i>Lamium amplexicaule</i>
S	Gemeiner Erdrach	<i>Fumaria officinalis</i>
T	Windenknöterich	<i>Polygonum convolvulus</i>
U	Ackersenf	<i>Sinapis arvensis</i>
V	Echte Kamille	<i>Matricaria chamomilla</i>
W	Weißer Gänsefuß	<i>Chenopodium album</i>
X	Efeuhhrenpreis	<i>Veronica hederifolia</i>
Y	Krummer Fuchsschwanz	<i>Amaranthus retroflexus</i>
Z	Saatwucherblume	<i>Chrysanthemum segetum</i>

Die Bewertung des Bekämpfungserfolges und der Verträglichkeit wurde nach folgendem Boniturschema vorgenommen:
Dabei bedeuten:

Boniturnote	Schädigung in %
1	100–97
2	96–90
3	89–80
4	79–60
5	59–40
6	39–20
7	19–10
8	9–4
9	3–0

in den folgenden Tabellen bedeuten weiterhin:

- I Erfindungsgemäße Wirkstoffe der allgemeinen Formel
- II Prometryn
- III Simazin
- IV Bentazon
- V Dichlorprop
- VI Atrazin
- VII Metobromuron
- VIII Methabenzthiazuron

Beispiel 1

Unter Gewächshausbedingungen wurden Samen von Kulturpflanzen, Ungräsern und Unkräutern im Boden ausgesät und diese Aussaaten kurz danach als Voraufaufanwendung oberflächlich behandelt.

Die Endauswertung erfolgte am 28. Tag nach der Applikation.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Voraufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge kg/ha	Kulturpflanzen						Unkräuter			
		A	B	C	D	E	F	Q	U	V	Z
Kontrolle	–	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
I/2	1	9	9	9	9	9	7	6	3	2	4
	2	9	9	9	9	9	6	4	2	1	3
	3	9	9	9	9	9	4	3	1	1	2
I/3	1	9	9	9	9	9	9	7	5	2	3
	2	9	9	9	9	9	9	6	4	2	2
	3	9	9	9	9	9	8	5	3	1	1
I/6	1	9	9	9	9	9	9	3	7	1	3
	2	9	9	9	9	9	9	2	6	1	2
	3	9	9	9	9	9	8	2	6	1	2
I/9	1	9	9	9	9	9	7	2	7	2	4
	2	9	9	9	9	9	5	1	5	2	2
	3	9	9	9	9	9	4	1	3	1	2

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen eine gute Selektivität in Getreidekulturen aufweisen. Überraschend ist auch die gute Verträglichkeit der Verbindungen I/3 und I/6 in Zuckerrüben.

Beispiel 2

Unter Gewächshausbedingungen wurden im Nachaufverfahren Pflanzen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen behandelt, die sich im Keimblatt- bis 2-Blatt-Stadium befanden. Die Endauswertung erfolgte am 21. Tag nach der Applikation. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Nachaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge kg/ha	Kulturpflanzen						Ungras		Unkräuter				
		A	B	C	D	E	F	M		P	Q	R	V	Z
Kontrolle	–	9	9	9	9	9	9	9		9	9	9	9	9
I/1	0,5	9	9	9	9	9	2	6		8	5	6	3	4
	1,0	9	9	9	9	9	2	4		7	4	4	2	2
	2,0	9	9	9	9	9	1	3		6	2	3	1	1
I/2	0,5	9	9	9	9	9	1	3		4	2	2	1	2
	1,0	9	9	9	9	9	1	2		3	2	1	1	1
	2,0	9	9	9	9	9	1	1		2	1	1	1	1
I/3	0,5	9	9	9	9	9	9	4		7	3	3	2	2
	1,0	9	9	9	9	9	9	2		5	2	2	1	2
	2,0	9	9	9	9	9	7	1		4	1	2	1	1
I/4	0,5	9	9	9	9	9	9	2		5	2	2	1	2
	1,0	9	9	9	9	9	9	2		3	1	1	1	1
	2,0	9	9	9	9	9	8	1		3	1	1	1	1
I/5	0,5	9	9	9	9	9	3	7		8	6	7	5	4
	1,0	9	9	9	9	9	1	6		7	4	5	3	4
	2,0	9	9	9	9	9	1	5		5	3	3	2	2
I/6	0,5	9	9	9	9	9	9	6		4	2	3	1	2
	1,0	9	9	9	9	9	8	5		3	2	2	1	1
	2,0	9	9	9	9	9	5	4		2	1	2	1	1
I/7	0,5	9	9	9	9	9	3	2		9	6	6	3	2
	1,0	9	9	9	9	9	2	1		6	5	5	1	2
	2,0	9	9	9	9	9	1	1		5	4	3	1	1
I/8	0,5	9	9	9	9	9	2	3		8	5	5	2	1
	1,0	9	9	9	9	9	1	2		7	3	4	1	1
	2,0	9	9	9	9	9	1	1		6	2	2	1	1
I/9	0,5	9	9	9	9	9	2	2		8	3	2	1	3
	1,0	9	9	9	9	9	2	2		6	2	1	1	2
	2,0	9	9	9	9	9	1	1		5	1	1	1	1

Tabelle 4 zeigt die sehr gute Verträglichkeit der Verbindungen I/1 bis I/9 in Getreidekulturen. Überraschend ist die gute Selektivität der Verbindungen I/3, I/4 und I/6 bis zur Aufwandmenge von 1,0 kg/ha AS in Zuckerrüben. Die Verbindungen I/2, I/3, I/4 und I/9 weisen eine sehr gute herbizide Wirkung gegen Hühnerhirse und dikotyle Unkräuter auf. Hervorzuheben ist die gute Bekämpfung von Klettenlabkraut durch die Verbindungen I/2, I/4 und I/6.

Beispiel 3

Auf Ackerflächen wurden Kulturen von Kartoffeln und Leguminosen im Voraufverfahren behandelt, das heißt vor dem Auflaufen der Kulturpflanzen und vor dem Auflaufen der dikotylen Unkräuter. Die Auswertung des Versuches erfolgte 42 Tage nach der Applikation. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5 Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Voraufverfahren im Freiland

Wirkstoff	Aufwand- menge kg/ha	Kulturpflanzen				Unkräuter				
		G	H	I	K	L	Q	S	U	W
Kontrolle	--	9	9	9	9	9	9	9	9	9
II + III	0,80 + 0,32	9	—	9	—	—	6	2	1	4
(bekannt)	1,20 + 0,48	9	—	9	—	—	3	1	1	3
III	1,00	—	9	—	9	—	6	2	1	2
(bekannt)	1,20	—	9	—	9	—	4	1	1	1
VII	2,00	—	—	—	—	9	2	7	1	2
(bekannt)										
I/2	1,00	9	9	9	9	9	4	2	1	2
(erfindungsgemäß)	2,00	9	9	9	9	9	3	2	1	1
	3,00	9	9	9	9	9	2	1	1	1
I/6	1,00	9	9	9	9	9	2	1	1	2
(erfindungsgemäß)	2,00	9	9	9	9	9	1	1	1	1
	3,00	9	9	9	9	9	1	1	1	1

Die erfindungsgemäßen Verbindungen I/2 und I/6 weisen bei sehr guter Selektivität in allen genannten Kulturen gegenüber den bekannten Verbindungen eine bessere Wirksamkeit, vor allem gegen Vogelmiers und Gemeinen Erdrauch, auf.

Beispiel 4

Auf Ackerflächen wurden Kulturen von Gerste, Weizen, Roggen und Mais im Nachaufverfahren behandelt. Zum Zeitpunkt der Applikation hatten Gerste, Weizen und Roggen eine Wuchshöhe bis 12cm und Mais eine Wuchshöhe bis 20cm erreicht. Die Mehrzahl der dikotylen Unkräuter befanden sich zur Behandlung im Keimblattstadium bis zum Stadium der beginnenden Knospenbildung, die monokotylen Unkräuter im Einblattstadium bis zum Stadium der beginnenden Bestockung. Die Endauswertung erfolgte 28 Tage nach der Spritzung. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt.

Tabelle 6 Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Nachaufverfahren im Freiland

Wirkstoff	Aufwand- menge kg/ha	Getreide- kulturen			Ungräser			Unkräuter				
		A	B	C	N	O	P	Q	R	V	X	Z
Kontrolle	--	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
IV + V	1,04 + 1,36	9	9	9	9	8	2	1	1	1	2	1
(bekannt)												
VIII	2,10	8	9	8	2	1	9	3	3	2	4	5
(bekannt)	2,80	6	9	7	1	1	7	2	1	1	2	4
I/2	1,0	9	9	9	4	3	6	4	2	2	3	2
(erfindungsgemäß)	1,5	9	9	9	2	2	3	2	1	1	2	2
	2,0	9	9	9	1	1	2	2	1	1	2	1
	2,5	9	9	9	1	1	1	1	1	1	1	1
I/3	2,0	9	9	9	4	4	5	3	2	2	3	2
(erfindungsgemäß)	3,0	9	9	9	4	3	4	2	2	1	1	1
	4,0	9	9	9	3	2	3	1	1	1	1	1
I/4	1,5	9	9	9	5	5	5	3	4	2	3	2
(erfindungsgemäß)	2,0	9	9	9	4	3	4	2	2	2	2	1
	2,5	9	9	9	3	2	3	2	1	1	1	1
	3,0	9	9	9	2	2	2	1	1	1	1	1
I/6	1,0	9	9	9	4	3	3	2	4	2	2	2
(erfindungsgemäß)	1,5	9	9	9	2	2	2	1	3	1	2	1
	2,0	9	9	9	1	1	2	1	2	1	1	1
	2,5	9	9	9	1	1	1	1	1	1	1	1

Aus der Tabelle 6 geht die sehr gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in Gerste, Weizen und Roggen hervor. Weiterhin ist die gute bis sehr gute Bekämpfung monokotyle und dikotyle Unkräuter durch die erfindungsgemäßen Verbindungen ersichtlich. Dagegen zeigt die bekannte Kombination IV + V keine Wirkung gegen monokotyle Unkräuter, die bekannte Verbindung VIII eine ungenügende Wirkung gegen Klettenlabkraut und eine mittlere Wirkung gegen Saatwucherblume.

Tabelle 7 Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Nachauflaufanwendung im Freiland

Wirkstoff	Aufwand- menge kg/ha	Kultur	Ungras	Unkräuter			
		E	M	T	U	W	Y
Kontrolle	—	9	9	9	9	9	9
VI	0,75	9	8	7	3	4	4
(bekannt)	1,00	9	6	5	1	2	1
	2,00	9	4	3	1	1	1
I/3	1,00	9	4	3	2	2	2
(erfindungsgemäß)	2,00	9	2	2	1	2	1
	3,00	9	1	1	1	1	1
I/4	1,00	9	3	2	1	1	2
(erfindungsgemäß)	2,00	9	2	1	1	1	1
	3,00	9	1	1	1	1	1
I/6	1,00	9	2	3	3	2	2
(erfindungsgemäß)	2,00	9	2	2	1	1	1
	3,00	9	1	2	1	1	1

Die Ergebnisse der Tabelle 7 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber der bekannten Verbindung VI eine gleichzeitige Bekämpfung von Hühnerhirse und dikotylen Unkräutern bewirken.