



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ 5 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **201 750**

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 43/56

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP A 01 N/ 2351 521
(31) P3045903.1;P3126479.4

(22) 26.11.81
(32) 05.12.80;04.07.81

(44) 10.08.83
(33) DE;DE

(71) siehe (73)

(72) EICKEN, KARL,DR.;PLATH, PETER,DR.;WUERZER, BRUNO,DR.;DE;

(73) BASF AG, LUDWIGSHAFEN, DE

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 59986/11/35/20 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) **HERBIZIDE MITTEL**

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und einem 5-Amino-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester der Formel, in der R¹ Methyl, Trifluormethyl, Chlor oder Brom, R² Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl, R³ Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet oder Methoxy in 5-Stellung bedeutet, wobei dann R¹ und R² Chlor bedeuten und R² Wasserstoff bedeutet, wenn R³ Chlor in 3-Stellung bedeutet und R⁴ Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet. Formel

Herbizide MittelAnwendungsgebiet der Erfindung

Die neuen Herbizide können in der Landwirtschaft als
5 Unkrautbekämpfungsmittel angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

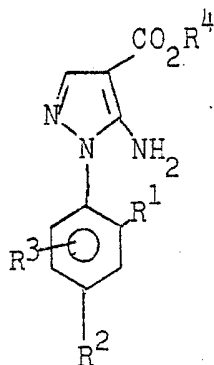
5-Amino-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester, die ein Chlor-
atom im Phenylrest besitzen, sind aus der Literatur be-
10 kannt (US-PS 3 567 735; Archiv Pharm. 312 (1979) 703). Sie
dienen als Zwischenprodukte z.B. für die Synthese von
Diuretika oder antibakterieller Verbindungen. Über herbi-
zide Eigenschaften dieser Verbindungen ist nichts bekannt.

15 Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von herbiziden
Mitteln mit verbesserter Wirksamkeit bei Unkräutern, wobei
jedoch Nutzpflanzen nicht geschädigt werden.

20 Darlegung des Wesens der Erfindung Der Erfindung liegt die
Aufgabe zugrunde, neue chemische Verbindungen mit herbizider
Wirksamkeit bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß 5-Amino-1-phenylpyrazol-4-car-
25 bonsäureester der Formel I



I,

35 SWS/St

in der

R^1 Methyl, Trifluormethyl, Chlor oder Brom

R^2 Chlor, Brom, Jod oder C_1-C_3 -Alkylsulfonyl,

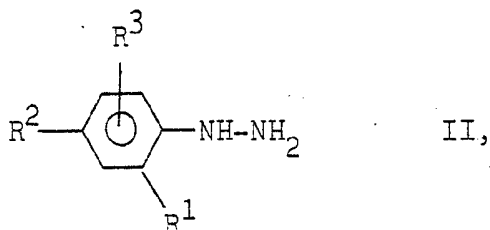
R^3 Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet oder Methoxy in

5 5-Stellung bedeutet, wobei dann R^1 und R^2 Chlor bedeuten, und R^2 Wasserstoff bedeutet, wenn R^3 Chlor in 3-Stellung bedeutet und

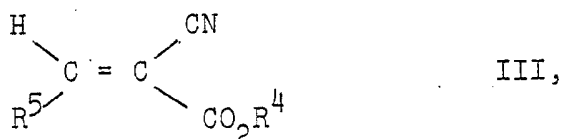
R^4 Alkyl mit 1 bis 3-Kohlenstoffatomen bedeutet, eine überraschend starke und gleichzeitig selektive herbizide

10 Wirkung aufweisen.

Die 5-Amino-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester der Formel I erhält man beispielsweise, indem man substituierte Phenylhydrazine der Formel II



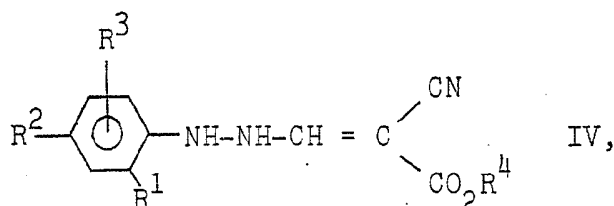
mit substituierten 2-Cyanacrylsäureestern der Formel III



in der R^5 Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder N,N-Dialkylamino mit 1 bis zu 4 Kohlenstoffatomen je Alkylrest oder eine Hydroxigruppe bedeutet, zu substituierten

30 2'-Phenylhydrazino-2-cyanacrylsäureestern der Formel IV

35



5

bei Temperaturen unterhalb 70°C umgesetzt (erster Schritt) und diese Zwischenstufen in einem zweiten Schritt durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 70°C (Verfahren A) oder durch Behandeln mit wäßriger Mineralsäure bei Temperaturen zwischen 0° und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C cyclisiert (Verfahren B).

Als Lösungsmittel für das Verfahren A eignen sich insbesondere Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, es können jedoch auch Ether wie Dioxan, Tetrahydrofuran, Anisol oder Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol verwendet werden. Nach Ende der Reaktion beim ersten oder zweiten Schritt wird die Lösung gekühlt und das gebildete Produkt durch Abfiltrieren isoliert und gegebenenfalls durch Umkristallisieren gereinigt. Wird die Cyclisierung nach Verfahren B mit wäßriger Mineralsäure, vorzugsweise 5 bis 38 %iger (Gew.%) Salzsäure oder 5 bis 50 %iger Schwefelsäure, vorgenommen, so wird das Reaktionsgemisch nach Ende der Umsetzung mit dem doppelten bis zwanzigfachen Volumen Wasser verdünnt und das Cyclisierungsprodukt abgesaugt und unter Zugabe von verdünntem Alkali oder Ammoniak neutral gewaschen und gegebenenfalls umkristallisiert.

Ferner erhält man 5-Amino-1-phenylpyrazol-4-carbonsäure-ester der Formel I durch Umsetzung substituierter Phenylhydrazine der Formel II mit substituierten 2-Cyanacrylsäureestern der Formel III in einem Schritt bei Temperaturen oberhalb von 70°C (Verfahren C). Als Lösungsmittel eignen sich die im Verfahren A benutzten Solventien,

35

vorzugsweise Alkohole, deren Siedepunkte über 70°C liegen. Die Isolierung der Endprodukte erfolgt in der im Verfahren A beschriebenen Weise. Die 2-Cyanacrylsäureester der Formel III werden in mindestens molarer Menge, bezogen auf die substituierten Phenylhydrazine der Formel II eingesetzt, vorzugsweise in stöchiometrischer Menge. Werden im Verfahren A oder C anstelle der freien Phenylhydrazine der Formel II, deren mineralsaure Salze, wie z.B. Hydrochloride oder Sulfate eingesetzt, so ist es zweckmäßig zuerst das substituierte Phenylhydrazin der Formel II durch Zugabe einer äquivalenten Menge an Alkali-alkoholaten oder Natriumacetat freizusetzen und dann die Umsetzung auszuführen.

Die verwendeten Phenylhydrazine der Formel II sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. (Methoden der Organ. Chemie, Houben Weyl, Bd. 10/2, S. 180 ff). Die eingesetzten 2-Cyanacrylsäureester der Formel III sind bekannt.

(DOS 2 635 841; Chem. Ber. (1964) 97, 3397).

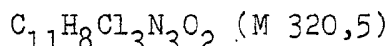
Die bei der Durchführung des Verfahrens A isolierten 2'-Phenylhydrazin-2-cyanacrylsäureester der Formel IV besitzen ebenfalls herbizide Eigenschaften. Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Zwischenprodukte und der Endprodukte.

In den Beispielen verhalten sich Gewichtsteile zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Herstellung der 2'-Phenylhydrazino-2-cyanacrylsäureester der Formel IV:

Beispiel A

148,1 Gewichtsteile 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin werden in eine Lösung von 108,5 Gewichtsteilen Ethoximethylen-2-
5 -cyanessigsäuremethylester in 1000 Volumenteilen Methanol gegeben. Aus der Lösung fällt ein Kristallbrei aus, der nach 3-stündigem Rühren, Absaugen und Trocknen i. Vac. bei 40°C 187,4 Gewichtsteile 2'-(2,4,6-Trichlorphenyl)-
-hydrazino-2-cyanacrylsäuremethylester vom Fp.: 174 bis
10 175°C liefert.



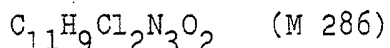
ber.: C 41,22 H 2,52 N 13,11

bef.: C 40,9 H 2,8 N 12,8

15

Beispiel B

Eine Suspension von 21,4 Gewichtsteilen 2,4-Dichlorphenyl-
hydrazin-Hydrochlorid in 150 Volumenteilen Methanol wird
20 durch Zusatz von ca. 18 Gewichtsteilen 30 %iger Natriumethylatlösung neutralisiert und nach Zugabe von 15,5 Gewichtsteilen Ethoximethylen-2-cyanessigsäuremethylester 3 Stunden bei 25°C gerührt, durch 15 Minuten am Rückfluß erhitzt. Aus dem Filtrat isoliert man nach Verdampfen des
25 Methanols i. Vac. und Umkristallisieren aus Ethanol (bei 50°C) 17,5 Gewichtsteile 2'-(2,4-Dichlorphenyl)-hydrazino-2-cyanacrylsäuremethylester vom Fp.: 154 bis 156°C.



30 ber.: C 46,18 H 3,17 N 14,69

gef.: C 46,0 H 3,2 N 14,8.

In entsprechender Weise können folgende 2'-Phenylhydrazino-2-cyanacrylsäureester der Formel IV hergestellt
35 werden:

235152 1

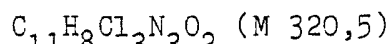
- 6 -

O.Z. 0050/034796

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp: (°C)
5	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	175
	Cl	Cl	6-Cl	C ₂ H ₅	166
	Cl	Cl	6-Cl	1-C ₃ H ₇	130
	CH ₃	Cl	H	CH ₃	140
	Br	Br	6-Br	CH ₃	182
10	Cl	Br	5-Cl	CH ₃	
	Cl	Cl	5-Cl	CH ₃	195
	CH ₃	Br	H	CH ₃	
	CH ₃	Br	6-Br	CH ₃	
	CH ₃	Cl	6-Cl	CH ₃	
15	Cl	Cl	6-Br	CH ₃	
	Cl	Br	6-Br	CH ₃	
	Cl	Br	6-Cl	CH ₃	
	Br	Cl	6-Br	CH ₃	
	Br	Br	H	CH ₃	
20	Cl	Cl	5-CH ₃ O	CH ₃	
25					
30					
35					

Beispiel 1 (Verfahren B)

90,0 Gewichtsteile 2'-(2,4,6-Trichlorphenyl)-hydrazino-2-
-cyanacrylsäuremethylester werden in 300 Volumenteilen
5 18%iger Salzsäure 5 Stdn. bei 80°C gerührt. Nach dem Ab-
kühlen und Verdünnen mit 500 Volumenteilen Wasser isoliert
man nach dem Absaugen und neutral waschen mit Wasser und
Natriumbicarbonatlösung 70,6 Gewichtsteile 5-Amino-1-
-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester
10 vom Fp.: 179 bis 180°C (Wirkstoff Nr. 1).



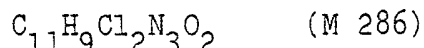
ber.: C 41,22 H 2,52 N 13,11

gef.: C 41,4 H 2,8 N 12,6

15

Beispiel 2 (Verfahren B)

15,0 Gewichtsteile 2'-(2,4-Dichlorphenyl)-hydrazino-2-cyan-
acrylsäuremethylester werden in 50 Volumenteilen konz.
20 Salzsäure 12 Stdn. bei 25°C gerührt und danach in 500 Vo-
lumentheile Eiswasser eingerührt. Der ausgefallene Nieder-
schlag ergibt nach Absaugen und neutral waschen mit Was-
ser und Natriumbicarbonatlösung 14,2 Gewichtsteile 5-Amino-
-1-(2,4-dichlorphenyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester
25 vom Fp. 143 bis 145°C (Wirkstoff Nr. 2).



ber.: C 46,18 H 3,17 N 14,69

gef.: C 46,2 H 3,2 N 14,7

30

Beispiel 3 (Verfahren A)

45,0 Gewichtsteile 2'-(2,4-Dichlorphenyl)-hydrazino-2-
-cyanacrylsäuremethylester werden in 200 Volumenteilen
35 n-Propanol 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abküh-

len isoliert man durch Absaugen 34,6 Gewichtsteile 5-Amino-
-1-(2,4-dichlorphenyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester
vom Fp.: 144 bis 145°C (Wirkstoff Nr. 2).

5 Beispiel 4 (Verfahren C)

21,2 Gewichtsteile 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin und
15,5 Gewichtsteile Ethoximethylen-2-cyanessigsäuremethl-
ester werden in 120 Volumenteilen n-Butanol 2 Stdn. am
10 Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen isoliert man durch
Absaugen 22,8 Gewichtsteile 5-Amino-1-(2,4,6-trichlor-
phenyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester vom Fp.: 180 bis
181°C (Wirkstoff Nr. 1).

15

20

25

30

35

235152 1

- 9 -

O.Z.0050/034796

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Fp (°C)
5	3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅ 109
	4	Cl	Cl	6-Cl	C ₂ H ₅ 105
	5	Cl	Cl	6-Cl	1-C ₃ H ₇ 152
	6	CH ₃	Cl	H	CH ₃ 109
	7	Br	Br	6-Br	CH ₃ 194
10	8	Cl	Br	5-Cl	CH ₃ 173
	9	Cl	Cl	5-Cl	CH ₃ 175
	10	CH ₃	Br	H	CH ₃ 123
	11	CH ₃	Br	6-Br	CH ₃ 175
	12	CH ₃	Cl	6-Cl	CH ₃
15	13	Cl	Cl	6-Br	CH ₃ 199
	14	Cl	Br	6-Br	CH ₃ 208
	15	Cl	Br	6-Cl	CH ₃
	16	Br	Cl	6-Br	CH ₃ 172
	17	Br	Br	H	CH ₃
20	18	Cl	Cl	5-CH ₃ O	CH ₃ 182
	19	Cl	Br	6-Cl	CH ₃
	20	Cl	J	H	CH ₃ 180
	21	Cl	H	3-Cl	CH ₃ 164
	22	Cl	Cl	6-Cl	n-C ₃ H ₇
25	23	CF ₃	Cl	H	CH ₃ 146
	24	Cl	-SO ₂ CH ₃	H	CH ₃ 215

30

35

- Die Anwendung als Herbizide 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 ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.
- 10 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische cyclische
- 15 und aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate zum Beispiel Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlrobenzol, Isophoron
- 20 usw., stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.
- 25 Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier-
- 30 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.

Die Herbizide enthalten z.B. 5 bis 95 % (Gew.%) insbesondere 10 bis 80 % Wirkstoff.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen:

- 5 Alkali-, Erdalkali-, Ammoniums Salze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Lauryläthersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, 10 Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenol- 15 ether, äthoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoläther. Tributylphenylpolyglykolether. Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid- 20 -Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl-ether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 25 Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- 30 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Kieselsäuren, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalk, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunst- 35 stoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphos-

phat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumringen-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

5 Ausführungsbeispiele

Beispiel a

Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine
10 Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

Beispiel b

10 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden in einer Mischung
15 gelöst, die aus 90 Gewichtsteilen Xylol, 6 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gewichtsteilen
20 des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht.

Beispiel c

20 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden in einer Mischung
gelöst, die aus 60 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Ge-
25 wichtsteilen Isobutanol, 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von
40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht.

30 Beispiel d

20 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden in einer Mischung
gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Ge-
wichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210

35

bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht.

Beispiel e

5

80 Gewichtsteile des Wirkstoffs 1 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen.

Beispiel f

15

5 Gewichtsteile der Verbindung 1 werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

20 Beispiel g

30 Gewichtsprozent der Verbindung 1 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.

Beispiel h

30

40 Gewichtsteile des Wirkstoffs 1 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

35

erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gewichtsprozent Wirkstoff enthält.

Beispiel 1

5

20 Teile des Wirkstoffs 1 werden mit 12 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teile Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

10

Der Einfluß von Vertretern der neuen 5-Amino-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester auf das Wachstum von erwünschten und unerwünschten Pflanzen wird anhand von Gewächshausversuchen vorgeführt:

15

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmiger Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt flach eingesät. Unmittelbar danach erfolgte bei Vorauflaufbehandlung das Aufbringen der Wirkstoffe auf die Erdoberfläche. Sie wurden hierbei in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen gespritzt. Bei dieser Applikationsmethode handelt es sich um eine Aufwandmenge entsprechend 3,0 kg Wirkstoff/ha. Nach dem Aufbringen der Mittel wurden die Gefäße leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach deckte man die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhauben ab, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkte ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurden. Zum Zwecke der Nachauflaufbehandlung zog man die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 10 cm an und behandelte sie danach.

20

25

30

35

Zur Nachauflaufbehandlung wurden entweder direkt gesäte und in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen ausgewählt, oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Es ist zu erwähnen, daß bei dem für das Nachauflaufverfahren benutzten Reis das Substrat mit Torfmull (peat) angereichert war. Dasselbe gilt für Klettenlabkraut. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung betrug 0,5 kg/ha Wirkstoff für die neuen Verbindungen Nr. 1, 2, 6, 7.

Die Dosis war 1,0 kg/ha Wirkstoff bei Verbindung Nr. 8. Für die als Stoff zwar bekannte, aber als Herbizid noch nicht vorbeschriebene und hier als Vergleichsmittel dienende Verbindung 5-Amino-1-(4-chlorphenylpyrazol)-4-carbonsäuremethylester (A) wurde eine Aufwandmenge von 2,0 kg/ha im Nachauflaufverfahren herangezogen.

Vertreter der zur Herstellung der 5-Amino-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester verwendeten 2'-Phenylhydrazino-2-cyanoacrylsäureester (Beispiel A, Beispiel B) mit herbiziden Eigenschaften wurden mit 3,0 kg Wirkstoff je ha ebenfalls im Vor- und im Nachauflaufverfahren eingesetzt.

Allgemein unterblieb bei der Nachauflaufbehandlung die Abdeckung. Die Aufstellung der Versuche erfolgte im Gewächshaus, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 35°C) und für solche gemäßiger Klimate 15 bis 25°C bevorzugt wurden. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 3 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen ausgewertet. Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 0 keine Schädigung oder normaler Auflauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 6 und 7 im Gewächshaus bei Vorauf- und Nachauf-
einer Aufwandmenge von 3 kg Wirkstoff je ha eine beacht-
liche herbizide Wirkung besitzen.

5

Die Gewächshausversuche ergeben ferner, daß die Wirkstoffe
gemäß Beispiel A und Beispiel B mit 3,0 kg Wirkstoff/ha
bei Vor- und Nachauf- und Nachauf- und Nachauf-
Wirkung haben.

10

In diesen Gewächshausversuchen haben die Verbindungen Nr.
1, 2, 6 und 7 mit 0,5 kg Wirkstoff/ha eine sehr gute und
breite Wirkung gegen zahlreiche breitblättrige unerwünsch-
te Pflanzen. Dabei werden Getreidearten wie Winterweizen
weitgehend geschont oder nur vorübergehend geringfügig
geschädigt.

15

Als weiteres Resultat dieser Gewächshausversuche zeigte
sich Verbindung Nr. 8 mit 1,0 kg Wirkstoff/ha im Nachauf-
laufverfahren ausgebracht als herbizid gut wirksam gegen
einige breitblättrige Unkräuter und ohne, oder nur mit
geringen Schäden verträglich für einige Kulturpflanzen.

20

Die als Vergleichsverbindung herangezogene bekannte Verbin-
dung A hatte mit 2,0 kg Wirkstoff/ha im Nachauf- und Nachauf-
verfahren angewandt keine nennenswerte herbizide Aktivität.

25

Weiterhin erbrachten die beschriebenen Gewächshausver-
suche bei Nachauf- und Nachauf- und Nachauf-
Verbindung Nr. 13 eine sehr gute herbizide Wirkung gegen
breitblättrige Unkräuter, ohne die Getreidearten zu schädi-
gen. Desgleichen bekämpfte die Verbindung Nr. 16 in den-
selben Versuchen mit 1,0 kg Wirkstoff/ha breitblättrige
Unkräuter bei nur geringen und temporären Schädigungen des
Getreides.

30

35

Sind Kulturpflanzen bei Blattbehandlung gegenüber den Wirkstoffen etwas empfindlich, so können auch Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so geleitet werden, daß die Blätter empfindlicher Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während sie auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post directed, lay-by). In Betracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethode können die erfindungsgemäßen Herbizide noch in einer weiteren großen Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschten Pflanzenwuchses eingesetzt werden. Die Aufwandmengen können dabei zwischen 0,1 und 15 kg/ha und mehr schwanken.

In Betracht kommen beispielsweise die folgenden Kulturen:

35	30	25	20	15	10	5
Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name				
Allium cepa	Küchenzwiebel	onions				
Ananas comosus	Ananas	pineapple				
Arachis hypogaea	Erdnuß	peanuts (groundnuts)				
Asparagus officinalis	Spargel	asparagus				
Avena sativa	Hafer	oats				
Beta vulgaris spp. altissima	Zuckerrübe	sugarbeets				
Beta vulgaris spp. rapa	Futterrübe	fooder beets				
Beta vulgaris spp. esculenta	Rote Rübe	table beets, red beets				
Brassica napus var. napus	Raps	rape seed				
Brassica napus var. napobrassica	Kohlrübe					
Brassica napus var. rapa	Weißer Rübe	turnips				
Brassica rapa var. silvestris	Rübsen					
Camellia sinensis	Teestrauch	tea plants				
Carthamus tinctorius	Saflor - Färberdistel	safflower				
Carya illinoensis	Pekannußbaum	pecan trees				
Citrus limon	Zitron	lemon				
Citrus maxima	Pampelmuse	grapefruits				
Citrus reticulata	Mandarine					
Citrus sinensis	Apfelsine, Orange	orange trees				
Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica)	Kaffee	coffee plants				
Cucumis melo	Melone	melons				

Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
Cucumis sativus	Gurke	cucumber
Cynodon dactylon	Bermudagrass	Bermudagrass in turfs and lawn
Daucus carota	Möhre	carrots
Elaeis guineensis	Ölpalme	oil palms
Fragaria vesca	Erdbeere	strawberries
Glycine max	Sojabohne	soybeans
Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum Gossypium herbaceum Gossypium vitifolium)	Baumwolle	cotton
Helianthus annuus	Sonnenblume	sunflowers
Helianthus tuberosus	Topinambur	
Hevea brasiliensis	Parakatuschukbaum	rubber plants
Hordeum vulgare	Gerste	barley
Humulus lupulus	Hopfen	hop
Ipomoea batatas	Süßkartoffeln	sweet potato
Juglans regia	Walnußbaum	walnut trees
Lactuca sativa	Kopfsalat	lettuce
Lens culinaris	Linse	lentils
Linum usitatissimum	Faserlein	flax
Lycopersicon lycopersicum	Tomate	tomato
Malus spp.	Apfel	apple trees

235152 1

- 20 -

O.Z. 0050/034796

35	30	25	20	15	10	5
Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name				
Manihot esculenta	Maniok	cassava				
Medicago sativa	Luzerne	alfalfa (lucerne)				
Metha piperita	Pfefferminze	peppermint				
Musa spp.	Obst- und Meehlbanane	banana plants				
Nicotiana tabacum (N. rustica)	Tabak	tabacco				
Olea europaea	Ölbaum	olive trees				
Oryza sativa	Reis	rice				
Panicum miliaceum	Rispenhirse					
Phaseolus lunatus	Mondbohne	limabeans				
Phaseolus mungo	Urdbohne	mungbeans				
Phaseolus vulgaris	Buschbohnen	snapbeans, green beans, dry beans				
Pennisetum glaucum	Perl- oder Rohrkolben- hirse					
Petroselinum crispum spp. tuberosum	Wurzelpetersilie	parsley				
Picea abies	Rotfichte	Norway spruce				
Abies alba	Weißtanne	fire				
Pinus spp.	Kiefer	pine trees				
Pisum sativum	Gartenerbse	English peas				
Prunus avium	Süßkirsche	cherry trees				
Prunus domestica	Pflaume	plum trees				

Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
Prunus dulcis	Mandelbaum	almond trees
Prunus persica	Pfirsich	peach trees
Pyrus communis	Birne	pear trees
Ribes sylvestre	Rote Johannisbeere	red currants
Ribes uva-crispa	Stachelbeere	
Ricinus communis	Rizinus	
Saccharum officinarum	Zuckerrohr	sugar cane
Secale cereale	Roggen	rye
Sesamum indicum	Sesam	Sesame
Solanum tuberosum	Kartoffel	Irish potatoes
Sorghum bicolor (s. vulgare)	Mohrenhirse	sorghum
Sorghum dochna	Zuckerhirse	
Spinacia oleracea	Spinat	spinach
Theobroma cacao	Kakaobaum	cacao plants
Trifolium pratense	Rotklee	red clover
Triticum aestivum	Weizen	wheat
Vaccinium corymbosum	Kulturheidelbeere	blueberry
Vaccinium vitis-idaea	Preißelbeere	cranberry
Vicia faba	Pferdebohnen	tick beans
Vigna sinensis (V. unguiculata)	Kuhbohne	cow peas
Vitis vinifera	Weinrebe	grapes
Zea mays	Mais	Indian corn, sweet corn maize

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die neuen 5-Amino-1-phenyl-pyrazol-4-carbonsäureester mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4 H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiocarbamate, Halogencarbonsäure, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate und andere in Betracht. Eine Reihe von Wirkstoffen, welche zusammen mit den neuen Verbindungen für verschiedenste Anwendungsbereiche sinnvolle Mischungen ergeben, werden beispielhaft aufgeführt:

- 5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
5-Amino-4-brom-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
5-Amino-4-chlor-2-cyclohexyl-3(2H)-pyridazinon
5-Amino-4-brom-2-cyclohexyl-3(2H)-pyridazinon
- 5-Methylamino-4-chlor-2-(3-trifluormethylphenyl)-3(2H)-pyridazinon
5-Methylamino-4-chlor-2-(3- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrafluorethoxyphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 5-Dimethylamino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
4,5-Dimethoxy-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
4,5-Dimethoxy-2-cyclohexyl-3(2H)-pyridazinon
4,5-Dimethoxy-2-(3-trifluormethylphenyl)-3(2H)-pyridazinon
5-Methoxy-4-chlor-2-(3-trifluormethylphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 5-Amino-4-brom-2-(3-methylphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 3-(1-Methylethyl)-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid und Salze

- 3-(1-Methylethyl)-8-chlor-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-
-on-2,2-dioxid und Salze
3-(1-Methylethyl)-8-fluor-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-
-on-2,2-dioxid und Salze
5 3-(1-Methylethyl)-8-methyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-
-on-2,2-dioxid und Salze
- 1-Methoxymethyl-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothiadiazin-
-4(3H)-on-2,2-dioxid
10 1-Methoxymethyl-8-chlor-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothia-
diazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
1-Methoxymethyl-8-fluor-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothia-
diazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
1-Cyan-8-chlor-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothiadiazin-
15 -4(3H)-on-2,2-dioxid
1-Cyan-8-fluor-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothiadiazin-
-4(3H)-on-2,2-dioxid
1-Cyan-8-methyl-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothiadiazin-
-4(3H)-on-2,2-dioxid
20 1-Cyan-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-
-2,2-dioxid
1-Azidomethyl-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothiadiazin-
-4(3H)-on-2,2-dioxid
3-(1-Methylethyl)-1H-pyridino-[3,2-e]2,1,3-thiadiazin-
25 -(4)-on-2,2-dioxid
- N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-dimethylanilin
N-(1-Methylethyl)-N-ethyl-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-
-anilin
30 N-n-Propyl-N-β-chlorethyl-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-
-anilin
N-n-Propyl-N-cyclopropylmethyl-2,6-dinitro-4-trifluor-
-methyl-anilin

- N-Bis-(n-propyl)-2,6-dinitro-3-amino-4-trifluormethylanilin
 N-Bis-(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methyl-anilin
 N-Bis-(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methylsulfonyl-anilin
 N-Bis-(n-propyl)-2,6-dinitro-4-aminosulfonyl-anilin
 5 Bis-(β -chlorethyl)-2,6-dinitro-4-methyl-anilin
 N-Ethyl-N-(2-methylallyl)-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-
 -anilin
- N-Methylcarbaminsäure-3,4-dichlorbenzylester
 10 N-Methylcarbaminsäure-2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl-
 -ester
 N-Phenylcarbaminsäure-isopropylester
 N-3-Fluorphenylcarbaminsäure-3-methoxypropyl-2-ester
 N-3-Chlorphenylcarbaminsäure-isopropylester
 15 N-3-Chlorphenylcarbaminsäure-butin-1-yl-3-ester
 N-3-Chlorphenylcarbaminsäure-4-chlor-butin-2-yl-1-ester
 N-3,4-Dichlorphenylcarbaminsäure-methylester
 N-(4-Amino-benzolsulfonyl)-carbaminsäure-methylester
 O-(N-Phenylcarbamoyl)-propanonoxim
 20 N-Ethyl-2-(phenylcarbamoyl)-oxypropionsäureamid
 3'-N-Isopropyl-carbamoyloxy-propionsäureanilid
 Ethyl-N-(3-(N'-phenylcarbamoyloxy)-phenyl)-carbamate
 Methyl-N-(3-(N'-methyl-N'-phenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
 -carbamate
 25 Isopropyl-N-(3-(N'-ethyl-N'-phenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
 -carbamate
 Methyl-N-(3-(N'-3-methylphenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
 -carbamate
 Methyl-N-(3-(N'-4-fluorphenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
 -carbamate
 30 Methyl-N-(3-(N'-3-chlor-4-fluorphenylcarbamoyloxy)-
 -phenyl)-carbamate
 Methyl-N-dichlorfluormethylsulfenyl-(3-(N'-dichlor-
 fluormethylsulfenyl-N'-phenylcarbamoyl-oxy)-phenyl)-
 35 -carbamate

- Methyl-N-dichlorfluormethylsulfenyl-(3-(N'-dichlorfluormethylsulfenyl-N'-3-methylphenylcarbamoyl-oxy)-phenyl)-carbamate
- 5 Ethyl-N-(3-N'-3-chlor-4-fluorphenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamate
Ethyl-N-(3-N'-3,4-difluorphenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamate
Methyl-N-(3-(N'-3,4-difluorphenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
10 -carbamate
N-3-(4-Fluorphenoxycarbonylamino)-phenyl-carbaminsäure-
-methylester
N-3-(2-Methylphenoxycarbonylamino)-phenyl-carbaminsäure-
-ethylester
- 15 N-3-(4-Fluorphenoxycarbonylamino)-phenyl-thiolcarbaminsäure-
-methylester
N-3-(2,4,5-Trimethylphenoxycarbonylamino)-phenyl-thiolcar-
baminsäure-methylester
N-3-(Phenoxycarbonylamino)-phenyl-thiolcarbaminsäure-methyl-
20 ester
N,N-Diethyl-thiolcarbaminsäure-p-chlorbenzylester
N,N-Di-n-propyl-thiolcarbaminsäure-ethylester
N,N-Di-n-propyl-thiolcarbaminsäure-n-propylester
N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-2,3-dichlorallylester
25 N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-2,3,3-trichlorallyl-
ester
N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-3-methyl-5-isoxazolyl-
-methylester
N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-3-ethyl-5-isoxazolyl-
30 -methylester
N,N-Di-sec.-butyl-thiolcarbaminsäure-ethylester
N,N-Di-sec.-butyl-thiolcarbaminsäure-benzylester
N-Ethyl-N-cyclohexyl-thiolcarbaminsäure-ethylester
N-Ethyl-N-bicyclo[2.2.1]heptyl-thiolcarbaminsäureethyl-
35 ester

- S-(2,3-Dichlorallyl)-(2,2,4-trimethyl-azetidin)-1-carbo-
thiolat
- S-(2,3,3-Trichlorallyl)-(2,2,4-trimethyl-azetidin)-1-
-carbothiolat
- 5 S-Ethyl-hexahydro-1-H-azepin-1-carbothiolat
S-Benzyl-(3-methyl-hexahydro-1-H-azepin-1)-carbothiolat
S-Benzyl-(2,3-dimethylhexahydro-1-H-azepin-1)-carbothiolat
S-Ethyl-(3-methylhexahydro-1-H-azepin-1)-carbothiolat
N-Ethyl-N-n-butyl-thiolcarbaminsäure-n-propylester
- 10 N,N-Dimethyl-dithiocarbaminsäure-2-chlorallylester
N-Methyl-dithiocarbaminsäure-Natriumsalz
Trichloressigsäure-Natriumsalz
 α,α -Dichlorpropionsäure-Natriumsalz
 α,α -Dichlorbuttersäure-Natriumsalz
- 15 $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrafluorpropionsäure-Natriumsalz
 α -Methyl- α,β -dichlorpropionsäure-Natriumsalz
 α -Chlor- β -(4-chlorphenyl)-propionsäure-methylester
 α,β -Dichlor- β -phenylpropionsäure-methylester
Benzamido-oxy-essigsäure
- 20 2,3,5-Trijodbenzoesäure (Salze, Ester, Amide)
2,3,6-Trichlorbenzoesäure (Salze, Ester, Amide)
2,3,5,6-Tetrachlorbenzoesäure (Salze, Ester, Amide)
2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure (Salze, Ester, Amide)
- 25 2-Methoxy-3,5,6-trichlorbenzoe-
säure (Salze, Ester, Amide)
3-Amino-2,5,6-trichlorbenzoe-
säure (Salze, Ester, Amide)
O,S-Dimethyl-tetrachlor-thioterephthalat
- 30 Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlor-terephthalat
Di-natrium-3,6-endoxohexahydro-phthalat
4-Amino-3,5,6-trichlor-picolinsäure (Salze)
2-Cyan-3-(N-methyl-N-phenyl)-amino-acrylsäureethylester
2-[4-(4'-Chlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäureisobutylester
- 35 2-[4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionsäuremethyl-
ester.

- 2-[4-(4'-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-propionsäure-
-methylester
- 2-[4-(2'-Chlor-4'-trifluorphenoxy)-phenoxy]-propionsäure-
Natriumsalz
- 5 2-[4-(3',5'-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-
Natriumsalz
- 2-(N-Benzoyl-3,4-dichlorphenylamino)-propionsäureethyl-
ester
- 10 2-(N-Benzoyl-3-chlor-4-fluorphenylamino)-propionsäure-
-methylester
- 2-(N-Benzoyl-3-chlor-4-fluorphenylamino)-propionsäure-
isopropylester
- 4-(4'-Trifluormethyl-phenoxy)-penten-2-carbonsäureethyl-
15 ester
- 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin
- 2-Chlor-4-ethylamino-6-(amino-2'-propionitril)-1,3,5-
-triazin
- 20 2-Chlor-4-ethylamino-6-2-methoxypropyl-2-amino-1,3,5-
-triazin
- 2-Chlor-4-ethylamino-6-butin-1-yl-2-amino-1,3,5-triazin
- 2-Chlor-4,6-bisethylamino-1,3,5-triazin
- 2-Chlor-4,6-bisisopropylamino-1,3,5-triazin
- 25 2-Chlor-4-isopropylamino-6-cyclopropylamino-1,3,5-triazin
- 2-Azido-4-methylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin
- 2-Methylthio-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin
- 2-Methylthio-4-ethylamino-6-tert-butylamino-1,3,5-triazin
- 30 2-Methylthio-4,6-bisethylamino-1,3,5-triazin
- 2-Methylthio-4,6-bisisopropylamino-1,3,5-triazin
- 2-Methoxy-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin
- 2-Methoxy-4,6-bisethylamino-1,3,5-triazin
- 2-Methoxy-4,6-bisisopropylamino-1,3,5-triazin
- 35 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-4,5-dihydro-1,2,4-
-triazin-5-on

- 4-Amino-6-phenyl-3-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-5-on
4-Isobutylidenamino-6-tert.butyl-3-methylthio-4,5-dihydro-
-1,2,4-triazin-5-on
1-Methyl-3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1,3,5-triazin-2,4-
5 -dion
- 3-tert.-Butyl-5-chlor-6-methyluracil
3-tert.-Butyl-5-brom-6-methyluracil
3-Isopropyl-5-brom-6-methyluracil
10 3-sec.-Butyl-5-brom-6-methyluracil
3-(2-Tetrahydropyranyl)-5-chlor-6-methyluracil
3-(2-Tetrahydropyranyl)-5,6-trimethylenuracil
3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil
- 15 2-Methyl-4-(3'-trifluormethylphenyl)-tetrahydro-1,2,4-
-oxadiazin-3,5-dion
2-Methyl-4-(4'-fluorphenyl)-tetrahydro-1,2,4-oxadiazin-
-3,5-dion
3-Amino-1,2,4-triazol
- 20 1-Allyloxy-1-(4-bromphenyl)-2-[1',2',4'-triazolyl-(1')]1-
ethan (Salze)
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
-butan-2-on
N,N-Diallylchloracetamid
- 25 N-Isopropyl-2-chloracetanilid
N-(Butin-1-yl-3)-2-chloracetanilid
- 2-Methyl-6-ethyl-N-(propargyl)-2-chloracetanilid
2-Methyl-6-ethyl-N-(ethoxymethyl)-2-chloracetanilid
30 2-Methyl-6-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-chloracet-
anilid
2-Methyl-6-ethyl-N-(isopropoxycarbonylethyl)-2-chloracet-
anilid
2-Methyl-6-ethyl-N-(4-methoxypyrazol-1-yl-methyl)-2-chlor-
35 -acetanilid

- 2-Methyl-6-ethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
2,6-Dimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
2,6-Dimethyl-N-(4-methylpyrazol-1-yl-methyl)-2-chlor-
acetatanilid
5 2,6-Dimethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-2-chloracet-
anilid
2,6-Dimethyl-N-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl-methyl)-2-chlor-
acetanilid
2,6-Dimethyl-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-2-chloracet-
10 anilid
2,6-Dimethyl-N-(2-methoxyethyl)-2-chloracetanilid
2,6-Dimethyl-N-isobutoxymethyl-2-chloracetanilid
2,6-Diethyl-N-methoxymethyl-2-chloracetanilid
2,6-Diethyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid
15 2,6-Diethyl-N-ethoxycarbonylmethyl-2-chloracetanilid
2,3,6-Trimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
2,3-Dimethyl-N-isopropyl-2-chloracetanilid
2,6-Diethyl-N-(2-n-propoxyethyl)-2-chloracetanilid
20 2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-N-methoxy-acetamid
2-(-Naphthoxy)-N,N-diethylpropionamid
2,2-Diphenyl-N,N-dimethylacetamid
N-Benzyl-N-isopropyl-trimethylacetamid
 α -(3,4,5-Tribrompyrazol-1-yl)-N,N-dimethylpropionamid
25 N-(1,1-Dimethylpropinyl)-3,5-dichlorbenzamid
N-1-Naphthylphthalamidsäure
Propionsäure-3,4-dichloranilid
Cyclopropan-carbonsäure-3,4-dichloranilid
Methacrylsäure-3,4-dichloranilid
30 2-Methylpentan-carbonsäure-3,4-dichloranilid
5-Acetamido-2,4-dimethyl-trifluormethansulfonanilid
5-Acetamido-4-methyl-trifluormethansulfonanilid
N-4-Methyl-5-(trifluormethyl)-sulfonylamino-phenylacetamid
2-Propionyl-amino-4-methyl-5-chlor-thiazol
35 O-(Methylsulfonyl)-glykolsäure-N-ethoxymethyl-2,6-dimethyl-
anilid

- 0-(Methylaminosulfonyl)-glykolsäure-N-isopropyl-anilid
0-(i-Propylaminosulfonyl)-glykolsäure-N-butin-1-yl-3-anilid
0-(Methylaminosulfonyl)-glykolsäure-hexamethylenimid
2,6-Dichlor-thiobenzamid
- 5 2,6-Dichlorbenzonitril
3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (Salze)
3,5-Dijod-4-hydroxy-benzonitril (Salze)
3,5-Dibrom-4-hydroxy-O-2,4-dinitrophenylbenzaldoxim (Salze)
3,5-Dibrom-4-hydroxy-O-2-cyan-4-nitrophenylbenzaldoxim
- 10 (Salze)
Pentachlorphenol-Natriumsalz
2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenylether
2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenylether
2-Fluor-4,6-dichlorphenyl-4'-nitrophenylether
- 15 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-4'-nitrophenylether

2,4'-Dinitro-4-trifluormethyl-diphenylether
2,4-Dichlorphenyl-3'-methoxy-4'-nitro-phenylether
2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-ethoxy-4'-nitro-phenyl-
ether
- 20 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-carboxy-4'-nitro-phenyl-
ether (Salze)
2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-ethoxycarbonyl-4'-nitro-
phenylether
- 25 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-(2-fluorethoxy)-4'-nitro-
-phenylether
2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-ethoxycarbonyl-methyl-
thio-4'-nitrophenylether
2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-methoxycarbonyl-4'-nitrophenyl-
ether
- 30 2,4,6-Trichlorphenyl-3'-ethoxycarbonyl-methylthio-4'-nitro-
-phenylether
2,4-Dichlorphenyl-3'-methoxycarbonyl-4'-nitro-phenylether
2,4-Dichlorphenyl-3'-carboxy-4'-nitrophenylether
- 35 2-(3,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3,5-
-dion

- 2-(3-tert.-Butylcarbamoxyloxy-phenyl)-4-methyl-1,2,4-oxa-
diazolidin-3,5-dion
- 2-(3-i-Propylcarbamoxyloxy-phenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadia-
zolidin-3,5-dion
- 5 2-Phenyl-3,1-benzoxazinon-(4)
(4-Bromphenyl)-3,4,5,9,10-pentaazatetracyclo-[5,4,1,0^{2,6},0,
8,11]-dodeca-3,9-dien
- 2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-methan-
-sulfonat
- 10 2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-dimethyl-
-aminosulfat
- 2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-(N-methyl-
-N-acetyl)-aminosulfonat
- 3,4-Dichlor-1,2-benzisothiazol
- 15 N-4-Chlorphenyl-allylbernsteinsäureimid
- 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (Salze, Ester)
- 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenol (Salze, Ester)
- 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenol-acetat
- 2-tert.-Butyl-4,6-dinitrophenol-acetat
- 20 2-tert.-Butyl-4,6-dinitrophenol (Salze)
- 2-tert.-Butyl-5-methyl-4,6-dinitrophenol (Salze)
- 2-tert.-Butyl-5-methyl-4,6-dinitrophenol-acetat
- 2-sec.-Amyl-4,6-dinitrophenol (Salze, Ester)
- 25 1-(α,α -Dimethylbenzyl)-3-(4-methylphenyl)-harnstoff
- 1-Phenyl-3-(2-methylcyclohexyl)-harnstoff
- 1-Phenyl-1-benzoyl-3,3-dimethyl-harnstoff
- 1-(4-Chlorphenyl)-1-benzoyl-3,3-dimethyl-harnstoff
- 30 1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
- 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-3-butyl-1-yl-3-harnstoff
- 1-(3,4-Dichlorphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
- 1-(3,4-Dichlorphenyl)-1-benzoyl-3,3-dimethyl-harnstoff
- 1-(3,4-Dichlorphenyl)-3-methyl-3-n-butyl-harnstoff

- 1-(4-1-Propylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-(3- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrafluorethoxyphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
- 5 1-(3-tert.-Butylcarbamoxyloxy-phenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-(3-Chlor-4-methylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-(3,5-Dichlor-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-[4-(4'-Chlorphenoxy)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff
- 10 1-[4-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-Cyclooctyl-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-(Hexahydro-4,7-methanindan-5-yl)-3,3-dimethyl-harnstoff
 1-[1- oder 2-(3a,4,5,7,7a-Hexahydro)-4,7-methanoindanyl]-
 -3,3-dimethyl-harnstoff
- 15 1-(4-Fluorphenyl)-3-carboxymethoxy-3-methyl-harnstoff
 1-Phenyl-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 1-(4-Bromphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 1-(3,4-Dichlorphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
- 20 1-(3-Chlor-4-bromphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 1-(3-Chlor-4-isopropylphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 1-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 1-(3-tert.-Butylphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 1-(2-Benzthiazolyl)-1,3-dimethyl-harnstoff
- 25 1-(2-Benzthiazolyl)-3-methyl-harnstoff
 1-(5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazolyl)-1,3-dimethyl-
 -harnstoff
 1-(4-Benzylloxyphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
 Imidazolidin-2-on-1-carbonsäure-isobutylamid
- 30 1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-methylsulfat
 1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-methylsulfat
 1,2-Dimethyl-4-brom-3,5-diphenylpyrazolium-methylsulfat
 1,3-Dimethyl-4-(3,4-dichlorbenzoyl)-5-[(4-methylphenyl)-
 sulfonyloxy]-pyrazol
- 35

- 1-Acetyl-3-anilino-4-methoxycarbonyl-5-methyl-pyrazol
 3-Anilino-4-methoxycarbonyl-5-methyl-pyrazol
 3-tert.-Butylamino-4-methoxycarbonyl-5-methyl-pyrazol
 2,3,5-Trichlor-pyridinol-(4)
 5 1-Methyl-3-phenyl-5-(3'-trifluormethylphenyl)-pyridon-(4)
 1-Methyl-4-phenyl-pyridiniumchlorid
 1,1-Dimethylpyridiniumchlorid
 3-Phenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazin
 1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridylium-di-methylsulfat
 10 1,1'-Di-(3,5-dimethylmorpholin-carbonylmethyl)-4,4'-di-
 pyridylium-dichlorid
 1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridylium-dibromid
 3-[1(N-Ethoxyamino)-propyliden]-6-ethyl-3,4-dihydro-2H-
 -pyran-2,4-dion
 15 3-[1-(N-Allyloxyamino)-propyliden]-6-ethyl-3,4-dihydro-2-H-
 -pyran-2,4-dion
 2-[1-(N-Allyloxyamino)-propyliden]-5,5-dimethylcyclohexan-
 -1,3-dion (Salze)
 2-[1-(N-Allyloxyamin)-butyliden]-5,5-dimethylcyclohexan-
 20 -1,3-dion (Salze)
 2-[1-(N-Allyloxyamino)-butyliden]-5,5-dimethyl-4-methoxycar-
 bonyl-cyclohexan-1,3-dion (Salze)
 2-Chlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
 25 4-Chlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
 3,5,6-Trichlor-2-pyridinyl-oxyessigsäure (Salze, Ester,
 30 Amide)
 α-Naphthoxyessigsäuremethylester
 2-[4-(5'-Brompyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäureethyl-
 ester
 2-[4-(5'-Iodpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäureethylester
 35

- 2-[4-(5'-Iodpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-n-butyl-
ester
- 2-(2-Methylphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
- 2-(4-Chlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
- 5 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
- 2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester,
Amide)
- 2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester,
Amide)
- 10 2-[4-(4'-Chlorphenoxy-methyl)-phenoxy]-propionsäure-methyl-
ester
- 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (Salze, Ester, Amide)
- 4-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-buttersäure (Salze, Ester,
Amide)
- 15 Cyclohexyl-3-(2,4-dichlorphenoxy)-acrylat
- 9-Hydroxyfluoren-carbonsäure-(9) (Salze, Ester)
- 2,3,6-Trichlorphenyl-essigsäure (Salze, Ester)
- 4-Chlor-2-oxo-benzothiazolin-3-yl-essigsäure (Salze,
Ester)
- 20 Gibellerinsäure (Salze)
- Dinatrium-methylarsonat
- Mononatriumsalz der Methylarsonsäure
- N-Phosphon-methyl-glycin (Salze)
- 25 N,N-Bis-(phosphormethyl)-glycin (Salze)
- 2-Chlorethanphosphonsäure-2-chlorethylester
- Ammonium-ethyl-carbamoyl-phosphonat
- Di-n-butyl-1-n-butylamino-cyclohexyl-phosphonat
- Trithiobutylphosphit
- 30 O,O-Diisopropyl-5-(2-benzosulfonylamino-ethyl)-phos-
phordithionat
- 2,3-Dihydro-5,6-dimethyl-1,4-dithiin-1,1,4,4-tetraoxid
- 5-tert.-Butyl-3-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-
35 -oxadiazolon-(2)

- 4,5-Dichlor-2-trifluormethyl-benzimidazol (Salze)
 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-3,6-dion (Salze)
 Bernsteinsäure-mono-N-dimethylhydrazid (Salze)
 (2-Chlorethyl)-trimethyl-ammoniumchlorid
 5 (2-Methyl-4-phenylsulfonyl)-trifluormethansulfonanilid
 1,1-Dimethyl-4,6-diisopropyl-5-indanylethylketon
 2-[1-(2,5-Dimethylphenyl)-ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid
 2-(3'-Trifluormethyl-phenyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on
 2-(2-Thienyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on
 10 Natriumchlorat
 Ammoniumrhodanid
 Calciumcyanamid
 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-ethoxycarbonyl-4'-nitro-
 15 phenylether
 1-(4-Benzyl-oxyphenyl)-3-methyl-3-methoxyharnstoff
 2-[1-(2,5-Dimethylphenyl)-ethylsulfonyl]-pyridin-N-oxid
 1-Acetyl-3-anilino-4-methoxycarbonyl-5-methylpyrazol
 3-Anilino-4-methoxycarbonyl-5-methylpyrazol
 20 3-tert. Butylamino-4-methoxycarbonyl-5-methylpyrazol
 N-Benzyl-N-isopropyl-trimethylacetamid
 2-[4-(4'-Chlorphenoxy-methyl)-phenoxy]-propionsäuremethyl-
 ester
 2-[4-(5'-Iodpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäureethyl-
 25 ester
 2-[4-(5'-Iodpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-n.-butyl-
 ester
 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-(2fluor ethoxy)-4'-nitro-
 -phenylether
 30 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3(ethoxycarbonyl)methyl-
 thio-4-nitrophenylether
 2,4,6-Trichlorphenyl-3(ethoxycarbonyl)methylthio-4-nitro-
 -phenylether
 2-[1-(N-ethoxamino)-butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hy-
 35 droxy-cyclohexen-(2)-on-(1) (Salze)

- 2-[1-(N-ethoxamino)-butyliden]-5-(2-phenylthiopropyl)-3-
-3-hydroxy-cyclohexen-(2)-on-(1) (Salze)
- 4-[4-(4'-Trifluormethyl)-phenoxy]-penten-2-carbonsäure-
5 ethylester
- 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'methoxycarbonyl-4'-nitrophenyl-
ether
- 2,4-Dichlorphenyl-3'-carboxy-4'nitrophenylether (Salze)
- 10 4,5-Dimethoxy-2-(3- α , α , β -trifluor- β -bromethoxyphenyl)-
-3-(2H)-pyridazinon
- 2,4-Dichlorphenyl-3'-ethoxy-ethoxy-ethoxy-4'-nitrophenyl-
-ether
- 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-ethansulfonat
- 15 N-[4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl-aminocarbonyl]-
-2-chlorbenzolsulfonamid
- 1(3-Chlor-4-ethoxyphenyl)-3,3-dimethylharnstoff
- 2-Methyl-4-Chlorphenoxy-thioessigsäureethylester
- 2-Chlor-3,5-dijod-4-acetoxy-piridin
- 20 1(-4-[2-(4-Methylphenyl)-äthoxy]-phenyl)-3-methyl-3-meth-
oxyharnstoff
- 2,6-Dimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methylenoxymethyl)-2-chlor-
acetanilid
- 2-Methyl-6-ethyl-N-(pyrazol-1-yl-methylenoxymethyl)-2-
25 -chloracetanilid
- 1-(α -2,4-Dichlorphenoxypropionsäure)-3-(O-methylcarba-
moyl)-anilid
- 1-(α -2-Brom-4-chlorphenoxypropionsäure)-3-(O-methylcarba-
moyl)-anilid
- 30 2-Methyl-6-ethyl-N-(pyrazol-1-yl-äthyl enoxymethyl)-2-chlor-
acetanilid
- Methyl-N-dichlorfluormethyl sulfenyl-(3-(N'-dichlorfluor-
methysulfenyl-N'-phenylcarbamoyl-oxy)-phenyl)-carbamat

Methyl-N-dichlorfluormethylsulfenyl-(3-(N'-dichlorfluor-
metysulfenyl-3'-3-methylphenylcarbamoyl-oxy)-phenyl)carbamat

5 N-(Pyrazol-1-yl-methyl)-pyrazol-1-yl-essigsäure-2,6-
-dimethylanilid

N-(Pyrazol-1-yl-methyl)-1,2,4-triazol-1-yl-essigsäure-
-2,6-dimethylanilid

10 2-(3'Trifluormethylphenyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on
2-(2-thienyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on

Außerdem ist es nützlich, die neuen Verbindungen allein
oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit
15 weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszu-
bringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von
Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien.
Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineral-
salzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder
20 Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch
nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

25

30

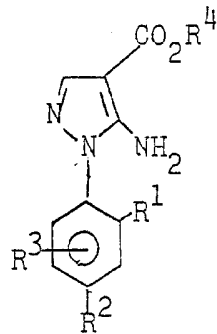
35

Tabelle 1 - Liste der Pflanzennamen

Botanischer Name	Abkürzung in Tabelle	Deutscher Name	Englischer Name
Abutilon theophrasti	Abuti. theoph.	Chinesischer Hanf	velvet leaf
Avena sativa	-	Hafer	Oats
Brassica napus	-	Raps	rape seed
Centaurea cyanus	-	Kornblume	Cornflower
Chenopodium album	Cheno. album	Weißer Gänsefuß	lambsquartars
Datura stramonium	Datura stram.	gemeiner Stechapfel	jimsonweed
Galium aparine	-	Klettenlabkraut	catchweed bedstraw
Gossypium hirsutum	-	Baumwolle	cotton
Ipomoea spp.	-	Prunkwindearten	morningglory
Lamium spp.	-	Taubnesselarten	henbit
Malva neglecta	Malva negle.	Weg-Malve	common mallow
Oryza sativa	-	Reis	rice
Sinapis alba	-	Weißer Senf	white mustard
Solanum nigrum	-	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade
Triticum aestivum	Tritic. aestiv.	Weizen	wheat
Veronica spp.	-	Ehrenpreis	-

Erfindungsanspruch

Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
einem festen oder flüssigen Trägerstoff und einem 5-Amino-
-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester der Formel



in der

R¹ Methyl, Trifluormethyl, Chlor oder Brom,

R² Chlor, Brom, Jod oder C₁-C₃-Alkylsulfonyl,

R³ Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet oder
Methoxy in 5-Stellung bedeutet, wobei dann R¹

und R² Chlor bedeuten und R² Wasserstoff be-

deutet, wenn R³ Chlor in 3-Stellung bedeutet und

R⁴ Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet.