



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 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 Methoxi 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 Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

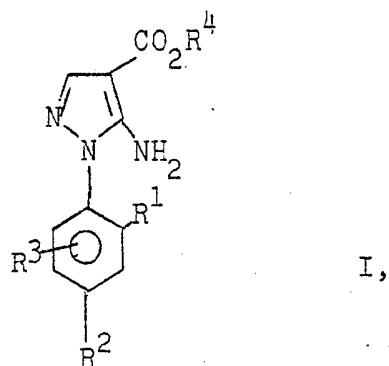
5-Amino-1-phenylpyrazol-4-carbonsäureester, die ein Chlor-
atom im Phenylrest besitzen, sind aus der Literatur be-
kannt (US-PS 3 567 735; Archiv Pharm. 312 (1979) 703). Sie
10 dienen als Zwischenprodukte z.B. für die Synthese von
Diuretika oder antibakterieller Verbindungen. Über herbi-
zide Eigenschaften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

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



35 Sws/St

in der

R¹ Methyl, Trifluormethyl, Chlor oder Brom

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

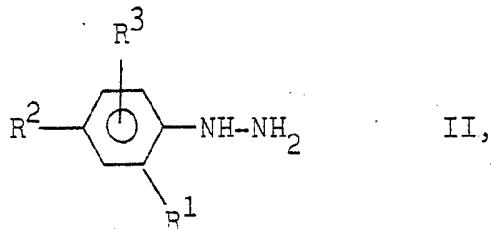
R³ Wasserstoff, Chlor oder Brom bedeutet oder Methoxi in

5 5-Stellung bedeutet, wobei dann R¹ und R² Chlor bedeuten,
und R² Wasserstoff bedeutet, wenn R³ Chlor in 3-Stel-
lung bedeutet und

10 R⁴ Alkyl mit 1 bis 3-Kohlenstoffatomen bedeutet, eine
überraschend starke und gleichzeitig selektive herbizide
Wirkung aufweisen.

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

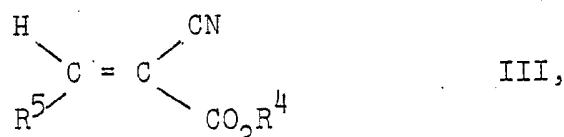
15



20

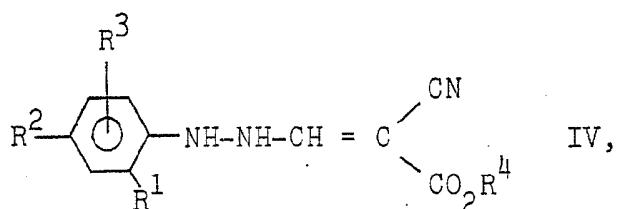
mit substituierten 2-Cyanacrylsäureestern der Formel III

25



in der R⁵ Alkoxi mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder N,N-
-Dialkylamino mit 1 bis zu 4 Kohlenstoffatomen je Alkyl-
rest oder eine Hydroxigruppe bedeutet, zu substituierten
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-estern 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,

- 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.
- 15 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.
- 20 (DOS 2 635 841; Chem. Ber. (1964) 97, 3397).
- Die bei der Durchführung des Verfahrens A isolierten 2'-Phenylhydrazin-2-cyanacrylsäurester 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.
- 30 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-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.

$C_{11}H_8Cl_3N_3O_2$ (M 320,5)
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-Dichlorphenylhydrazin-Hydrochlorid in 150 Volumenteilen Methanol wird 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 Methanols i. Vac. und Umkristallisieren aus Ethanol (bei 25 50°C) 17,5 Gewichtsteile 2'-(2,4-Dichlorphenyl)-hydrazino-2-cyanacrylsäuremethylester vom Fp.: 154 bis 156°C.

$C_{11}H_9Cl_2N_3O_2$ (M 286)
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 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
	Cl	Br	5-Cl	CH ₃	
10	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	
	Cl	Cl	6-Br	CH ₃	
	Cl	Br	6-Br	CH ₃	
15	Cl	Br	6-Cl	CH ₃	
	Br	Cl	6-Br	CH ₃	
	Br	Br	H	CH ₃	
	Cl	Cl	5-CH ₃ O	CH ₃	

20

25

30

35

Beispiel 1 (Verfahren B)

90,0 Gewichtsteile 2'-(2,4,6-Trichlorphenyl)-hydrazino-2-cyanacrylsäuremethylester werden in 300 Volumenteilen 18%iger Salzsäure 5 Stdn. bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen 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 vom Fp.: 179 bis 180°C (Wirkstoff Nr. 1).

$C_{11}H_8Cl_3N_3O_2$ (M 320,5)
 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-cyanacrylsäuremethylester werden in 50 Volumenteilen konz. Salzsäure 12 Stdn. bei 25° gerührt und danach in 500 Volumenteile Eiswasser eingerührt. Der ausgefallene Niederschlag ergibt nach Absaugen und neutral waschen mit Wasser und Natriumbicarbonatlösung 14,2 Gewichtsteile 5-Amino-1-(2,4-dichlorphenyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester vom Fp. 143 bis 145°C (Wirkstoff Nr. 2).

$C_{11}H_9Cl_2N_3O_2$ (M 286)
 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 n-Propanol 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühl-

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-cyanessigsäuremethylester 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-trichlorphenyl)-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)
3	Cl	Cl	H	C ₂ H ₅	109
4	Cl	Cl	6-Cl	C ₂ H ₅	105
5	Cl	Cl	6-Cl	i-C ₃ H ₇	152
6	CH ₃	Cl	H	CH ₃	109
7	Br	Br	6-Br	CH ₃	194
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	
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	
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	
23	CF ₃	Cl	H	CH ₃	146
24	Cl	-SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	215

25

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 Mineralölfaktionen 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.
- 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-
- 25 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-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutynaphthalinsulfonsäure, Lauryläthersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, äthoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoläther. Tributylphenylpolyglykolether. Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-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 Kunststoffe, 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 des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol
20 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 Anlage-
rungspotektes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctyl-
phenol 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 Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210

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 Diisobutylnaphthalin-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

25

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

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

Beispiel i

5

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

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:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit 300 cm^3 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 verteilernder 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.

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-cyanacrylsäureester (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 gemäßigter 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 zum mindesten der oberirdischen Teile.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 6 und 7 im Gewächshaus bei Vorauflaufanwendung und einer Aufwandmenge von 3 kg Wirkstoff je ha eine beachtliche 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 Nachauflaufanwendung eine gute herbizide 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 unerwünschte 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 Nachauflaufverfahren 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 Verbindung A hatte mit 2,0 kg Wirkstoff/ha im Nachauflaufverfahren angewandt keine nennenswerte herbizide Aktivität.

25

Weiterhin erbrachten die beschriebenen Gewächshausversuche bei Nachauflaufanwendung von 0,5 kg Wirkstoff/ha der Verbindung Nr. 13 eine sehr gute herbizide Wirkung gegen breitblättrige Unkräuter, ohne die Getreidearten zu schädigen. Desgleichen bekämpfte die Verbindung Nr. 16 in denselben Versuchen mit 1,0 kg Wirkstoff/ha breitblättrige Unkräuter bei nur geringen und temporären Schädigungen des Getreides.

- 15 "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 Anbe tracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethode können 10 die erfundungsgemäßen 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.
- 15 In Betracht kommen beispielsweise die folgenden Kulturen:

20

25

30

35

450-104

- 18 -

O.Z. 0050/034796

r	Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
35	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel	onions
36	<i>Ananas comosus</i>	Ananas	pineapple
25	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß	peanuts (groundnuts)
26	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel	asparagus
27	<i>Avena sativa</i>	Hafer	oats
28	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe	sugarbeets
29	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe	fooder beets
30	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>esculenta</i>	Rote Rübe	table beets, red beets
31	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps	rape seed
32	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlrübe	
33	<i>Brassica napus</i> var. <i>rapa</i>	Weißer Rübe	turnips
34	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen	
35	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch	tea plants
36	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor – Färberdistel	safflower
37	<i>Carya illinoensis</i>	Pekannußbaum	pecan trees
38	<i>Citrus limon</i>	Zitrone	lemon
39	<i>Citrus maxima</i>	Pampelmuse	grapefruits
40	<i>Citrus reticulata</i>	Mandarine	
41	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange	orange trees
42	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee	coffee plants
43	<i>Cucumis melo</i>	Melone	melons

600104

- 19 -

O.Z. 0050/034796

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

235152

- 20 -

O.Z. 0050/034796

Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
<i>Manihot esculenta</i>	Maniok	cassava
<i>Medicago sativa</i>	Luzerne	alfalfa (lucerne)
<i>Metha piperita</i>	Pfefferminze	peppermint
<i>Musa</i> spp.	Obst- und Mehlbanane	banana plants
<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak	tobacco
<i>Olea europaea</i>	Ölbaum	olive trees
<i>Oryza sativa</i>	Reis	rice
<i>Panicum miliaceum</i>	Rispenhirse	
<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne	limabean
<i>Phaseolus mungo</i>	Urdbohne	mungbeans
<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen	snapbeans, green beans, dry beans
<i>Pennisetum glaucum</i>	Perl- oder Rohrkolben- hirse	
<i>Petroselinum crispum</i> spp. <i>tuberosum</i>	Wurzelpettersilie	parsley
<i>Picea abies</i>		Norway spruce
<i>Abies alba</i>		fire
<i>Pinus</i> spp.		pine trees
<i>Pisum sativum</i>		English peas
<i>Prunus avium</i>		cherry trees
<i>Prunus domestica</i>		plum trees

35

25

20

σ

or

730104

- 21 -

O.N. 0050/034796

Botanischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
<i>Prunus dulcis</i>	Mandelbaum	almond trees
<i>Prunus persica</i>	Pfirsich	peach trees
<i>Pyrus communis</i>	Birne	pear trees
<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere	red currants
<i>Ribes uva-crispa</i>	Stachelbeere	
<i>Ricinus communis</i>	Rizinus	sugar cane
<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr	
<i>Secale cereale</i>	Roggen	rye
<i>Sesamum indicum</i>	Sesam	Sesame
<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel	Irish potatoes
<i>Sorghum bicolor (s. vulgare)</i>	Mohrenhirse	sorghum
<i>Sorghum dochra</i>	Zuckerhirse	
<i>Spinacia oleracea</i>	Spinat	spinach
<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum	cacao plants
<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee	red clover
<i>Triticum aestivum</i>	Weizen	wheat
<i>Vaccinium corymbosum</i>	Kulturheidelbeere	blueberry
<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Preißelbeere	cranberry
<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen	tick beans
<i>Vigna sinensis (V. unguiculata)</i>	Kuhbohne	cow peas
<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe	grapes
<i>Zea mays</i>	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, Thiolcarbamate, Halogencarbon-säure, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazine, 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:
- 15 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
- 20 5-Methylamino-4-chlor-2-(3-trifluormethylphenyl)-3(2H)-pyridazinon
5-Methylamino-4-chlor-2-(3- α , α , β , β -tetrafluorethoxyphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 25 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
- 30 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
- 35

- 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
- 10 1-Methoxymethyl-3-(1-methylethyl)-2,1,3-benzothiadiazin-
-4(3H)-on-2,2-dioxid
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-
-4(3H)-on-2,2-dioxid
15 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-
-4(4)-on-2,2-dioxid
- 25 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)-carbamat
Methyl-N-(3-(N'-methyl-N'-phenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamat
25 Isopropyl-N-(3-(N'-ethyl-N'-phenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamat
Methyl-N-(3-(N'-3-methylphenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamat
Methyl-N-(3-(N'-4-fluorophenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamat
30 Methyl-N-(3-(N'-3-chlor-4-fluorophenylcarbamoyloxy)-
-phenyl)-carbamat
Methyl-N-dichlorfluormethylsulfenyl-(3-(N'-dichlor-
fluormethylsulfenyl-N'-phenylcarbamoyl-oxy)-phenyl)-
-carbamat
35

Methyl-N-dichlorfluormethylsulfenyl-(3-(N'-dichlor-
fluormethylsulfenyl-N'-3-methylphenylcarbamoyl-oxy)-
phenyl)-carbamat

- 5 Ethyl-N-(3-N'-3-chlor-4-fluorophenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamat
Ethyl-N-(3-N'-3,4-difluorophenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
-carbamat
Methyl-N-(3-(N'-3,4-difluorophenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
10 -carbamat
N-3-(4-Fluorphenoxy carbonylamino)-phenyl-carbaminsäure-
-methylester
N-3-(2-Methylphenoxy carbonylamino)-phenyl-carbaminsäure-
-ethylester
15 N-3-(4-Fluorphenoxy carbonylamino)-phenyl-thiolcarbaminsäure-
-methylester
N-3-(2,4,5-Trimethylphenoxy carbonylamino)-phenyl-thiolcar-
baminsäure-methylester
N-3-(Phenoxy carbonylamino)-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-Trijodbenzoësäure (Salze, Ester, Amide)
 2,3,6-Trichlorbenzoësäure (Salze, Ester, Amide)
 2,3,5,6-Tetrachlorbenzoësäure (Salze, Ester, Amide)
 2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoësäure (Salze, Ester, Amide)
 25 2-Methoxy-3,5,6-trichlorbenzoë-säure (Salze, Ester, Amide)
 3-Amino-2,5,6-trichlorbenzoë-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-ester
15
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-buten-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-
 -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'-fluorophenyl)-tetrahydro-1,2,4-oxadiazin-
 -3,5-dion
 3-Amino-1,2,4-triazol
- 20 1-Allyloxy-1-(4-bromophenyl)-2-[1',2',4'-triazolyl-(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
- 30 2-Methyl-6-ethyl-N-(propargyl)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-ethyl-N-(ethoxymethyl)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-2-chloracet-
 anilid
 2-Methyl-6-ethyl-N-(isopropoxycarbonylethyl)-2-chloracet-
 anilid
- 35 2-Methyl-6-ethyl-N-(4-methoxypyrazol-1-yl-methyl)-2-chlor-
 -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-chloracetanilid
5 2,6-Dimethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
2,6-Dimethyl-N-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
10 2,6-Dimethyl-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-2-chloracetanilid
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-Naphthylphthalimidsäure
Propionsäure-3,4-dichloranilid
Cyclopropancarbonsäure-3,4-dichloranilid
Methacrylsäure-3,4-dichloranilid
30 2-Methylpentancarbonsäure-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-dimethylanilid

- 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-benzenonitril (Salze)
3,5-Dijod-4-hydroxy-benzenonitril (Salze)
3,5-Dibrom-4-hydroxy-0-2,4-dinitrophenylbenzaldoxim (Salze)
3,5-Dibrom-4-hydroxy-0-2-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-
20 ether
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-trifluormethylphenyl-3'-methoxycarbonyl-4'-nitrophenyl-
30 ether
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.-Butylcarbamoyloxy-phenyl)-4-methyl-1,2,4-oxa-diazolidin-3,5-dion
2-(3-i-Propylcarbamoyloxy-phenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-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-amino sulfat
2-Ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-(N-methyl-N-acetyl)-amino sulfonat
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 , ω -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-butin-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-i-Propylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3-Trifluormethylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3- α , β , β -Tetrafluorethoxyphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
- 5 1-(3-tert.-Butylcarbamoyloxy-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-Benzylmethoxyphenyl)-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)-
- 35 sulfonyloxy]-pyrazol

- 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'-dipyridylum-di-methylsulfat
 10 1,1'-Di-(3,5-dimethylmorpholin-carbonylmethyl)-4,4'-di-
 pyridylum-dichlorid
 1,1'-Ethylen-2,2'-dipyridylum-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-2H-
 -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)
 30 3,5,6-Trichlor-2-pyridinyl-oxyessigsäure (Salze, Ester,
 Amide)
 α -Naphthoxyessigsäuremethylester
 2-[4-(5'-Brompyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäureethyl-
 ester
 2-[4-(5'-Iodpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäureethylester

- 2-[4-(5'-Iodpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-propionsäure-n-butylester
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]-propionsäuremethyl-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-(phosphonmethyl)-glycin (Salze)
2-Chlorethanphosphonsäure-2-chlorethylester
Ammonium-ethyl-carbamoyl-phosphonat
Di-n-butyl-1-n-butylamino-cyclohexyl-phosphonat
Trithiobutylphosphit
30 0,0-Diisopropyl-5-(2-benzosulfonylamino-ethyl)-phosphordithionat

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-Benzylxyphehnyl)-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]-propionsäuremethylester
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)

5 4-[4-(4'-Trifluormethyl)-phenoxy]-penten-2-carbonsäure-
ethylester

2-Chlor-4-trifluormethyl-3'methoxycarbonyl-4'-nitrophenyl-
ether

10 2,4-Dichlorphenyl-3'-carboxy-4'nitrophenylether (Salze)
4,5-Dimethoxy-2-(3- α , α , β -trifluor- β -bromethoxyphenyl)-
-3-(2H)-pyridazinon

2,4-Dichlorphenyl-3'-ethoxy-ethoxy-ethoxy-4'-nitrophenyl-
-ether

15 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-ethansulfonat
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

25 2-Methyl-6-ethyl-N-(pyrazol-1-yl-methylenoxymethyl)-2-
-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-äthyleneoxymethyl)-2-chlor-
acetanilid

Methyl-N-dichlorfluormethylsulfenyl-(3-(N'-dichlorfluor-
methysulfenyl-N'-phenylcarbamoyl-oxy)-phenyl)-carbamat

35

1 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

35

28

55

5

51

5

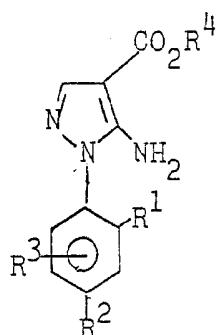
Tabelle 1 - Liste der Pflanzennamen

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

Erfindungsanspruch

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

10



15

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

20

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.

25

30

35