



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 651 029 A5

⑤ Int. Cl.⁴: C 07 D 249/12  
A 01 N 43/653

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

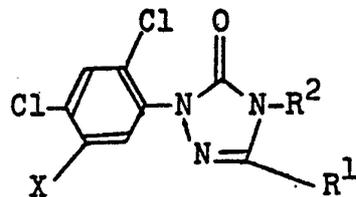
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑲ Gesuchsnummer: 7879/81</p> <p>⑳ Anmeldungsdatum: 10.12.1981</p> <p>㉓ Priorität(en): 25.12.1980 JP 55-184557 25.12.1980 JP 55-184558 30.04.1981 JP 56-65497</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.08.1985</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 30.08.1985</p>	<p>㉗ Inhaber: Nihon Nohyaku Co., Ltd., Tokyo (JP)</p> <p>㉘ Erfinder: Kajioka, Mitsuru, Sakai-shi (JP) Okawa, Katsumasa, Kawachinagano-shi (JP) Taninaka, Kuniaki, Neyagawa-shi (JP)</p> <p>㉙ Vertreter: Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern</p>
---	--

⑤④ Triazololn-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende herbizide Mittel.

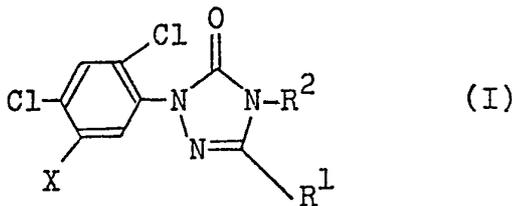
⑤⑦ Das neue, herbizid wirksame Triazolinderivat entspricht der allgemeinen Formel



worin R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe, R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe, eine Halogenmethylgruppe oder eine Halogenäthylgruppe und X eine Alkoxygruppe, eine Alkenyloxygruppe, eine Alkoxyalkoxygruppe, eine Alinyloxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Halogenmethyloxygruppe oder eine Halogenäthyloxygruppe bedeuten.

## PATENTANSPRÜCHE

1.  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel



worin bedeuten:

R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,  
R<sup>2</sup> eine C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe, eine Halogenmethylgruppe oder eine Halogenäthylgruppe und  
X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe, eine Alkinyloxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Halogenmethyloxygruppe oder eine Halogenäthyloxygruppe.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R<sup>2</sup> eine Halogenmethylgruppe bedeutet.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Halogenmethylgruppe um eine Difluormethylgruppe handelt.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxygruppe bedeutet.

5. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) R<sup>2</sup> eine Halogenmethylgruppe und X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxygruppe bedeuten.

6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Halogenmethylgruppe um eine Difluormethylgruppe handelt.

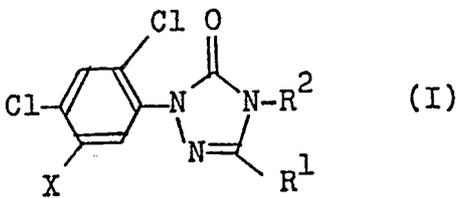
7. 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

8. 1-(2,4-Dichlor-5-allyloxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

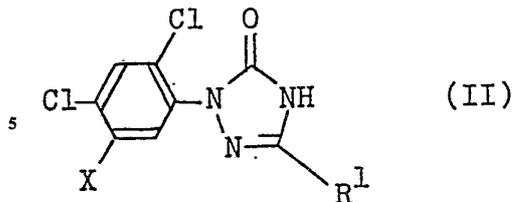
9. 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

10. 1-(2,4-Dichlor-5-methoxymethoxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

11. Verfahren zur Herstellung eines  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivats der allgemeinen Formel



worin R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, R<sup>2</sup> eine C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe, eine Halogenmethylgruppe oder eine Halogenäthylgruppe und X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe, eine Alkinyloxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Halogenmethyloxygruppe oder eine Halogenäthyloxygruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass ein  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat der allgemeinen Formel



worin R<sup>1</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen hat und Z ein Halogenatom bedeutet und R<sup>2</sup>Z ein Halogenäthylen bedeuten kann, umgesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchgeführt wird.

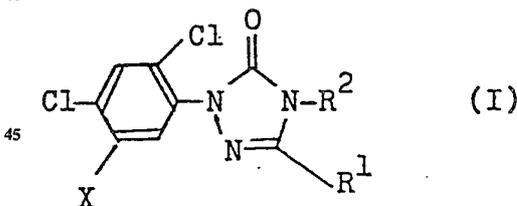
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Base ausgewählt wird aus Natriumcarbonat, Natriumhydrid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, einem Alkali-metallalkoholat, Pyridin, Trimethylamin, Triäthylamin, und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Base ausgewählt wird aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und einem Alkali-metallalkoholat.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung unter Erwärmen durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 150°C durchgeführt wird.

17. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge eines  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivats der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel (I) und ein Verdünnungsmittel enthält:



worin R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, R<sup>2</sup> eine C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylgruppe, eine Halogenmethylgruppe oder eine Halogenäthylgruppe und X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe, eine Alkinyloxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Halogenmethyloxygruppe oder eine Halogenäthyloxygruppe bedeuten.

18. Herbizides Mittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R<sup>2</sup> eine Halogenmethylgruppe bedeutet.

19. Herbizides Mittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Halogenmethylgruppe um eine Difluormethylgruppe handelt.

20. Herbizides Mittel nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxygruppe bedeutet.

21. Herbizides Mittel nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel (I) R<sup>2</sup> eine Halogenmethylgruppe und X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine

C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxygruppe bedeuten.

22. Herbizides Mittel nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Halogenmethylgruppe um eine Difluormethylgruppe handelt.

23. Herbizides Mittel nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es als  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on enthält.

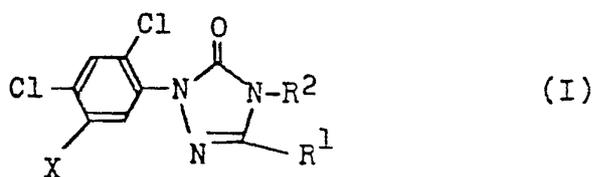
24. Herbizides Mittel nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es als  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat 1-(2,4-dichlor-5-allyloxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on enthält.

25. Herbizides Mittel nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es als  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on enthält.

26. Herbizides Mittel nach einem der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es als  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat 1-(2,4-Dichlor-5-methoxymethoxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on enthält.

Die Erfindung betrifft neue  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate der nachstehend angegebenen allgemeinen Formel (I), ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie herbizide Mittel, die diese Verbindungen als Wirkstoff enthalten.

Die einen Gegenstand der Erfindung bildenden  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate sind gekennzeichnet durch die allgemeine Formel



worin bedeuten:

R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,

R<sup>2</sup> eine C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkinylgruppe, eine Halogenmethylgruppe oder

eine Halogenäthylgruppe und

X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe, eine Alkinyloxygruppe, eine Hydroxygruppe, eine Halogenmethoxygruppe oder eine Halogenäthoxygruppe.

Die Verbindungen der obigen Formel (I) stellen insbesondere wertvolle Herbizide dar.

In der obigen Formel (I) umfasst die durch R<sup>1</sup> repräsentierte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe beispielsweise Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl- und sec.-Butyl-Gruppen.

Die durch R<sup>2</sup> repräsentierte C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkinylgruppe umfasst beispielsweise Propargyl-, 2-Methyl-3-buten-2-yl-, 2-Butinyl-, 3-Butin-2-yl-, 1-Pentin-3-yl-, 3-Butinyl-, 3-Pentynyl- und 4-Pentin-2-yl-Gruppen.

Die durch R<sup>2</sup> repräsentierte Halogenmethylgruppe oder der ihr entsprechende Rest der durch X repräsentierten Halogenmethoxygruppe umfasst beispielsweise Trifluormethyl-, Difluormethyl-, Difluorbrommethyl- und Difluorchlor-methyl-Gruppen.

Die durch X repräsentierte C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe umfasst beispielsweise Methoxy-, Äthoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, Isobutoxy-, tert.-Butoxy- und sec.-Butoxy-Gruppen.

Die durch X repräsentierte Alkenyloxygruppe umfasst beispielsweise Allyloxy-, 3-Buten-2-yloxy-, 2-Methyl-3-buten-2-yloxy-, 3-Penten-2-yloxy-, 2-Methyl-2-propenoxy-, 2-Butenoxy-, 3-Methyl-2-butenoxy-, 3-Chlor-2-propenoxy-, 3-Methyl-3-butenoxy- und 1-Methyl-3-butenoxy-Gruppen.

Die durch X repräsentierte Alkinyloxygruppe umfasst beispielsweise Propargyloxy-, 2-Methyl-3-buten-2-yloxy-, 2-Butinoxy-, 3-Butin-2-yloxy-, 1-Pentin-3-yloxy-, 3-Butinoxy-, 4-Pentin-2-yloxy-, 4-Hexin-2-yloxy- und 1-Äthynyl-1-cyclohexyloxy-Gruppen.

Die durch X repräsentierte C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe umfasst beispielsweise Methoxymethoxy-, 2-Methoxyäthoxy-, 2-Äthoxyäthoxy-, 2-Propoxyäthoxy- und 2-Butoxyäthoxy-Gruppen.

Unter den Verbindungen der obigen Formel (I) weist die Verbindung mit einer Halogenmethylgruppe, insbesondere einer Difluormethylgruppe, als Rest R<sup>2</sup> eine hohe herbizide Aktivität (Wirksamkeit) und eine geringe Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen auf. Die erfindungsgemäße Verbindung ist daher als Herbizid vor und nach dem Aufgehen verwendbar.

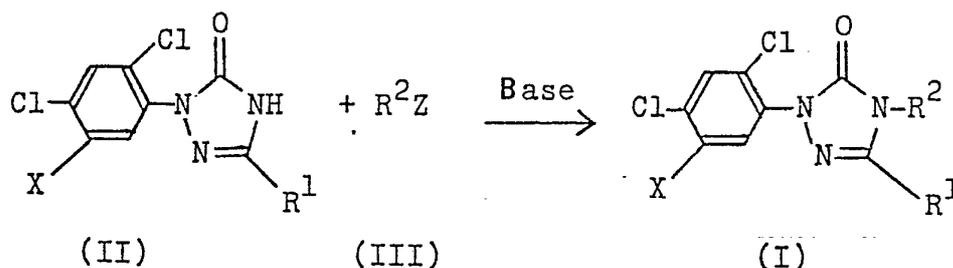
Die Verbindungen der Formel (I), worin R<sup>2</sup> eine Halogenmethylgruppe, vorzugsweise eine Difluormethylgruppe, bedeutet, und worin X eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkoxygruppe oder eine C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyloxygruppe bedeutet, stellen besonders vorteilhafte Herbizide dar.

Die Verbindungen der obigen Formel (I) sind neu und in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Die nachfolgend beschriebenen Verfahren A und B stellen Beispiele für ein typisches Verfahren zu ihrer Synthese dar.

Die Reaktionen können wie folgt schematisch dargestellt werden:

#### Verfahren A



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und Z ein Halogenatom bedeutet und worin auch R<sup>2</sup>-Z ein Halogenäthyl sein kann.

Die Verbindung der Formel (I) kann hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II) mit einer Verbindung der Formel (III) in Gegenwart einer Base. In

dem Verfahren wird vorzugsweise ein inertes Lösungsmittel verwendet. Als inertes Lösungsmittel kann jedes beliebige Lösungsmittel verwendet werden, das eine Reaktion dieses Typs nicht ernsthaft stört; beispielsweise können aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Xylol; Äther, wie Äthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan; Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol und Äthylenglykol; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon und Cyclohexanon; niedere Fettsäureester, wie Äthylacetat; niedere Fettsäureamide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Wasser; und Dimethylsulfoxid verwendet werden. Diese Lösungsmittel können jeweils allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Zu Basen, die für die obige Reaktion verwendet werden können, gehören anorganische Basen, wie z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Alkalimetallalkoholate; sowie organische Basen, wie z.B. Pyridin, Trimethylamin, Triäthylamin, und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen. Besonders vorteilhaft sind Natrium-

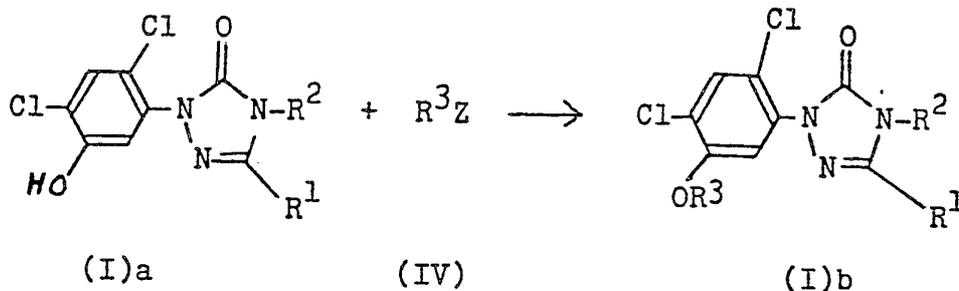
hydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und Alkalimetallalkoholate.

Im Falle der Umsetzung einer Verbindung der Formel (III) mit einer Verbindung der Formel (II) kann auch eine 2-Phasen-Reaktion zwischen einer Base, wie z.B. Natriumhydroxid, enthaltenden wässrigen Lösungsschicht und einer organischen Lösungsmittelschicht in Gegenwart eines Phasenübertragungskatalysators, wie Triäthylbenzylammoniumchlorid, durchgeführt werden, wodurch die Verbindungen der Formel (I) in guten Ausbeuten hergestellt werden können.

In der Stufe dieses Verfahrens kann die Umsetzung im allgemeinen unter Wärmebedingungen, beispielsweise bei einer Temperatur von 50 bis 150°C, ablaufen gelassen werden. Die Reaktion kann bewirkt werden durch Verwendung der beiden Reaktanten in einem äquimolaren Verhältnis, es ist aber auch möglich, einen davon in geringem Überschuss zu verwenden.

Nach Beendigung der Reaktion kann das gewünschte Material durch übliche Behandlungen des Reaktionsproduktes erhalten werden.

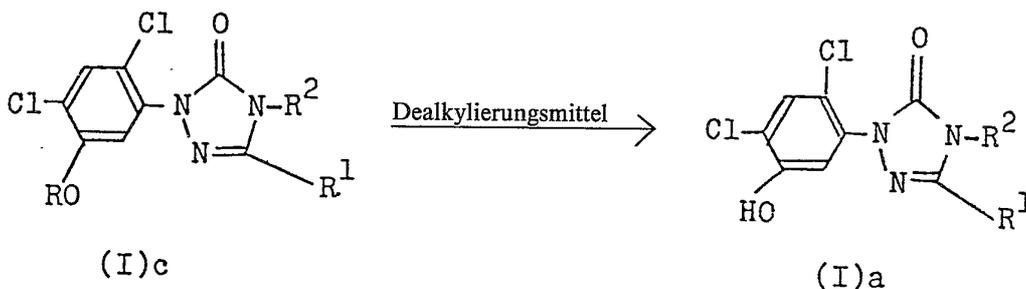
#### Verfahren B



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und Z eine Hydroxygruppe, R<sup>3</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxyalkylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Halogenmethylgruppe oder eine Halogenäthylgruppe und R<sup>3</sup>Z ein Halogenäthylen bedeuten können.

Die erfindungsgemäße Verbindung der Formel (Ib), bei der es sich um eine der Verbindungen der Formel (I) handelt, kann somit hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (Ia) mit einer Verbindung der Formel (IV) in einem inertem Lösungsmittel.

Als inertes Lösungsmittel können für diese Reaktion diejenigen verwendet werden, wie sie in dem Verfahren A oben aufgezählt worden sind. Bei der Reaktion dieses Verfahrens liegt die angewendete Reaktionstemperatur innerhalb des Bereiches von Raumtemperatur bis 180°C.



Beispiele für in diesem Verfahren verwendbare Dealkylierungsmittel sind Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, ein Thioalkylat, Trimethylsilyljodid und Bortrichlorid, das erfindungsgemäss verwendbare Dealkylierungsmittel ist

Die Reaktion kann bewirkt werden durch Verwendung der Reaktanten in einem äquimolaren Verhältnis, es ist aber auch möglich, einen davon in gerigem Überschuss zu verwenden.

Nach Beendigung der Reaktion kann das gewünschte Material durch übliche Behandlungen des Reaktionsproduktes erhalten werden. Dies wird beispielsweise dadurch erzielt, dass man das gewünschte Material aus dem Reaktionsprodukt mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert, den Extrakt wäscht und trocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Die Verbindung der Formel (Ia), die ebenfalls unter die Formel (I) fällt, kann hergestellt werden durch Umsetzung einer Verbindung der nachstehend angegebenen Formel (Ic) mit einem Dealkylierungsmittel in einem inertem Lösungsmittel nach dem folgenden Reaktionsschema:

jedoch nicht auf diese Verbindungen beschränkt, und es kann jedes beliebige Reagens verwendet werden, das diese Art der Dealkylierung bewirkt.

Die Reaktionsbedingungen, wie z.B. die Art des verwen-

deten inerten Lösungsmittels, die angewendete Reaktionstemperatur und das angewendete Molverhältnis zwischen den Reaktanten, sind die gleichen wie in dem obigen Verfahren zur Herstellung der Verbindung (Ib), und die

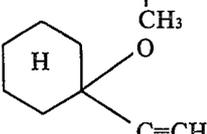
gewünschte Verbindung der Formel (Ia) wird auf die gleiche Weise gewonnen.

Typische Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Verbindung Nr.	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmelzpunkt (F) (°C) oder Brechungsindex (n)
1	CH=CCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH=CCH <sub>2</sub>	F. 140,6
2	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH=CCH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5589
3	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH=CCH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5527
4	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH=CCH <sub>2</sub>	F. 109,0
5	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 81,3
6	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 116,4
7	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 96,4
8	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 93,5
9	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 79,0
10	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5312
11	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 154,5
12	OH	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 175,3
13	CHF <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 82,4°C
14	CH=CCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 114,4°C
15	CH=CCH <sub>2</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 91,2°C
16	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>15,0</sup> 1,5013
17	CHFCICF <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 79–81°C
18	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	F. 102–103,5°C
19	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	F. 81,8°C
20	CH=CCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	F. 116–118°C
21	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>15,0</sup> 1,4840
22	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHFCICF <sub>2</sub>	F. 131,5
23	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHFCICF <sub>2</sub>	F. 96,1
24	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHFBrcF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>26,5</sup> 1,5308
25	CH <sub>2</sub> =CHCHO	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5372
26	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5432
27	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CCH}_2\text{O} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 73,5°C
28	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 116,9°C
29	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CHCH}_2\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 74,9°C
30	ClCH=CHCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 133,8°C
31	ClCH <sub>2</sub> CH=CHO	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 138°C
32	CH <sub>2</sub> =CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 83,5°C
33	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CHO} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 47,6°C
34	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{CH}_2\text{O} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 115,1°C
35	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 69,1°C
36	CH <sub>3</sub> C=CCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 129,5°C
37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C=CCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 132,7°C
38	HC=CCHO	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5472
39	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HC}=\text{CCHO} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5423

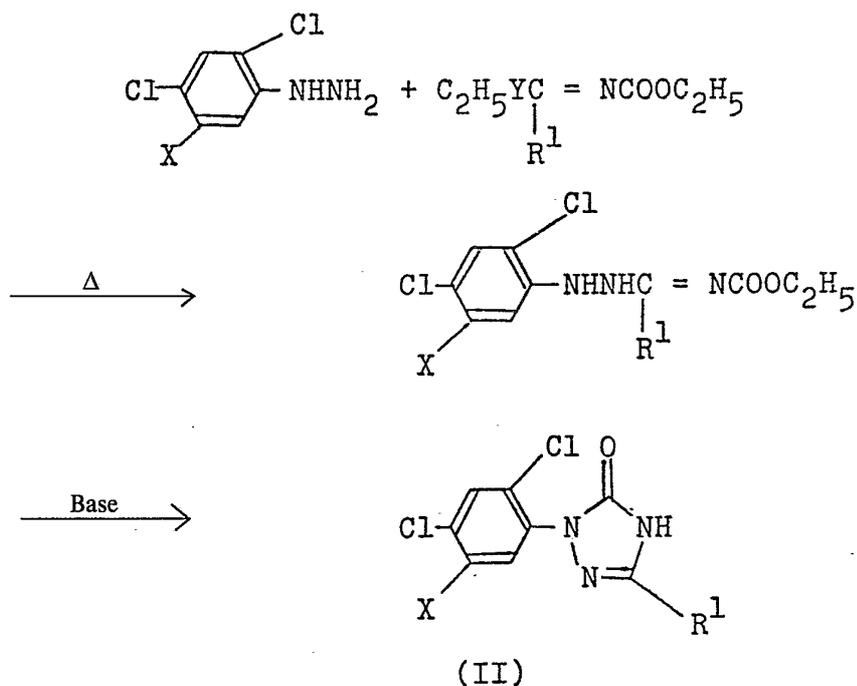
Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmelzpunkt (F) (°C) oder Brechungsindex (n)
40	HC≡CCHO	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5323
41	$\begin{array}{c}   \\ \text{C}_3\text{H}_{7-n} \\   \\ \text{HC}\equiv\text{CCO} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 118,1°C
42	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{HC}\equiv\text{CCO} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 81,5°C
43	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{HC}\equiv\text{CCO} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1,5310
44	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}_4\text{H}_9-i \\   \quad   \\ \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 118,0°C
45	CH <sub>2</sub> =C=CHCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 92,0°C
46	CH <sub>3</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 146,8°C
47	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C≡CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 104,5°C
48	CH≡CCH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5442
49	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CHO} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1,5425
50		CH <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub>	F. 115,7°C
51	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> Br	F. 119,6°C

Einige der Verbindungen der Formel (II) sind neu und in der Literatur noch nicht beschrieben.

Das nachstehend beschriebene Verfahren ist ein Beispiel

für ein typisches Verfahren zur Synthese dieser Verbindungen, das wie folgt schematisch dargestellt werden kann:



worin R<sup>1</sup> und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und Y ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet.

Typische Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind in der folgenden Tabelle angegeben.

X	R <sup>1</sup>	Schmelzpunkt (°C)
CH≡CCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	229,1
CH≡CCH <sub>2</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	162,9
CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	240,4
CH <sub>3</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	192,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	226,3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	141,4
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	165,7
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	115,6
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	189,3
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> O	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	123,5
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub>	205,5
OH	CH <sub>3</sub>	275,1
OH	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	289,1

Die erfindungsgemässen Δ<sup>2</sup>-1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate können jährliche und winterharte Unkräuter, die in Reisfeldern, Hochlandfeldern, Obstgärten und Sumpfgewässern wachsen, wie Scheunenhofgras (*Echinochloa crusgalli* Beauv., ein jährliches grasartiges Gras, welches ein typisches Unkraut ist, das in Reisfeldern auftritt und sehr schädlich ist), *Monochoria* (*Monochoria vaginalis* Presl, ein sehr schädliches Jahresunkraut der Pontederiaceae-Familie, das in Reisfeldern auftritt), die Schirmpflanze (*Cyperus difformis* L., ein schädliches jährliches riedgrasähnliches Unkraut, das in Reisfeldern auftritt), Spikefallsamen (*Eleocharis acicularis* Roem. et Schult., ein typisches schädliches winterhartes riedgrasähnliches Unkraut von Reisfeldern, das ebenfalls in Sümpfen und bewässerten Anlagen wächst), Pfeilkraut bzw. Pfeilkopfkraut (*Sagittaria pygmaea* Miq., ein schädliches winterhartes Unkraut der Alismataceae-Familie, das in Reisfeldern, in Sumpfgewässern und Gräben wächst), Binsen (*Scirpus juncooides* Roxb. var. *hotarui* Ohwi., ein jährliches riedgrasähnliches Unkraut, das in Reisfeldern, Sumpfgewässern und Gräben wächst), Haferkraut (*Avena fatua* L., ein jährliches grasartiges Gras, das in Wüsten, unbebautem Land und Hochlandfeldern wächst), Beifuss (*Artemisia princeps* Pamp., ein winterhartes zusammengesetztes Gras, das in kultivierten und nicht-kultivierten Feldern und im Gebirge wächst), grosses Fingergras (*Digitaria adscensus* Henr., ein jährliches grasartiges Gras, welches ein typisches schädliches Unkraut ist, das in Hochlandfeldern und Obstgärten wächst), Gishi-gishi (*Rumex japonicus* Houtt., ein winterhartes knöterichartiges Unkraut, das in Hochlandfeldern und an Strassenrändern wächst), Schirmriedgras (*Cyperus iria* L., ein jährliches riedgrasähnliches Unkraut, das in Hochlandfeldern und an Strassenrändern wächst) und Fuchsschwanz (*Amaranthus varidis* L., ein jährliches Unkraut der Amaranthaceae-Familie, das in Hochlandfeldern, ödem Land und an Strassenrändern wächst), kontrollieren.

Da die durch die Formel I dargestellten Verbindungen eine ausgezeichnete Kontrollwirkung gegenüber Unkräutern in den Voremergenz- und Anfangsemergenstufen zeigen, können ihre charakteristischen physiologischen Aktivitäten wirksamer manifestiert werden, indem man die Felder mit diesen Verbindungen vor dem Pflanzen nützlicher Pflanzen, nach dem Pflanzen nützlicher Pflanzen (einschliesslich solcher Felder, wie Obstgärten, wo nützliche Pflanzen bereits gepflanzt wurden), aber vor der Emergenz der Unkräuter, oder nach dem Säen der nützlichen Pflanzen, aber vor der Emergenz der Pflanzen, behandelt. Die Anwendungsart der erfindungsgemässen Herbizide ist nicht auf die oben beschriebenen beschränkt. Sie können ebenfalls als Herbizide bei der Mittelstufe des Reises für Reisfelder und weiterhin als Herbizide zur Kontrolle allgemeiner Unkräuter, die

beispielsweise in gereiften Feldern, zeitweise nicht-bepflanzten Feldern, Gräben, zwischen Reisfeldern, landwirtschaftlichen Wegen, Wasserwegen, Weiden, Friedhöfen, Parks, Strassen, Spielgärten, nicht-bewohnte Flächen und Gebäude, wiedergewonnenem Land, Eisenbahn und Wäldern wachsen, verwendet werden. Die herbizide Behandlung solcher Flächen erfolgt auf die wirksamste und wirtschaftlichste Art, doch sie hängt nicht notwendigerweise von der Emergenz der Unkräuter ab.

Für die Anwendung der erfindungsgemässen Verbindungen als Herbizide werden sie im allgemeinen entsprechend üblicher Verfahren zubereitet, indem man landwirtschaftliche Chemikalien in einer für die Verwendung geeigneten Form verarbeitet. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden mit geeigneten inerten Trägern und gegebenenfalls weiter mit Adjuvantien, in einem geeigneten Verhältnis vermischt. Durch Auflösung, Dispersion, Suspension oder durch Adhäsion kann man eine geeignete Zubereitungsform, beispielsweise Suspensionen, emulgierbare Konzentrate, Lösungen, benetzbare Pulver, Zerstäubungsmittel, Granulate oder Tabletten, herstellen.

Die inerten Träger, die in den Zubereitungen verwendet werden, können entweder Feststoffe oder Flüssigkeiten sein. Als Beispiele für geeignete feste Träger können genannt werden Pflanzenpulver, wie Sojabohnenmehl, Getreidemehl, Holzmehl, Borkenmehl, Sägemehl, gepulverte Tabakstengel, gepulverte Walnusshüllen, Kleie, gepulverte Cellulose und Extraktionsrückstände von Gemüsen, faserartige Materialien, wie Papier, zerrissene bzw. zerfledderte Pappe und Lumpen, synthetische Polymere, wie gepulverte synthetische Harze, anorganische oder Mineralprodukte, wie Tone (beispielsweise Kaolin, Bentonit und Säureton), Talke (beispielsweise Talk und Pyrophyllit), siliciumhaltige Substanzen (beispielsweise Kiesel-erde, Siliciumdioxid, Glimmer und weisser Kohlenstoff (hochdispersierte synthetische Kieselsäure, die ebenfalls als fein-hydratisiertes Siliciumdioxid oder hydratisierte Kieselsäure bezeichnet wird; einige im Handel erhältliche Produkte enthalten Calciumsilicat als Hauptbestandteil)), Aktivkohle, gepulverter Schwefel, Bimsstein, calcinierte Kiesel-erde, Backsteinmehl, Flugasche, Sand, Calciumcarbonat und Calciumphosphat, chemische Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Harnstoff und Ammoniumchlorid, und Düngemittel für die Landwirtschaft. Diese Materialien werden alleine oder im Gemisch miteinander verwendet. Materialien, die als Flüssige Träger verwendet werden können, werden unter solchen ausgewählt, die Lösungsmittel für die aktiven Verbindungen sind, und solchen, die Nicht-Lösungsmittel sind, die aber die aktiven Verbindungen mit Hilfe der Adjuvantien dispergieren können. Beispielsweise kann man die folgenden Materialien alleine oder im Gemisch miteinander verwenden: Wasser, Alkohole (z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol oder Äthylenglycol), Ketone (z.B. Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon und Cyclohexanon), Äther (z.B. Äthyläther, Dioxan, Cellosolven, Dipropyläther und Tetrahydrofuran), aliphatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Motorenbenzin und Mineralöle), aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Lösungsmittelnaphtha und Alkyl-naphthaline), Halokohlenwasserstoffe (z.B. Dichloräthan, chlorierte Benzole, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff), Ester (z.B. Äthylacetat, Dibutylphthalat, Diisopropylphthalat und Dioctylphthalat), Säureamide (z.B. Dimethylformamid, Diäthylformamid und Dimethylacetamid), Nitrile (z.B. Acetonitril) und Dimethyl-

Die Adjuvantien, die im folgenden als Beispiele aufgeführt werden, werden entsprechend den individuellen Zwecken

eingesetzt. In einigen Fällen kann man Gemische aus ihnen verwenden. In einigen Fällen werden keine Adjuvantien verwendet.

Für die Emulgierung, Dispersion, Solubilisierung und/oder Benetzung der aktiven Verbindungen können oberflächenaktive Mittel verwendet werden, beispielsweise Polyoxyäthylenalkylaryläther, Polyoxyäthylenalkyläther, Polyoxyäthylen-höhere Fettsäureester, Polyoxyäthylenresinate, Polyoxyäthylensorbitanmonolaurat, Polyoxyäthylensorbitanmonooleat, Alkylarylsulfonate, Naphthalinsulfonsäurekondensationsprodukte, Ligninsulfonate und höhere Alkoholsulfatester. Zur Stabilisierung der Dispersion, Klebrigmachung und/oder Agglomeration der aktiven Verbindungen kann man beispielsweise Casein, Gelatine, Stärke, Alginsäure, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Gummi arabikum, Polyvinylalkohol, Terpentinöl, Reiskeimöl, Bentonit und Ligninsulfonate verwenden.

Zur Verbesserung der Fliesseigenschaften der festen Massen ist es bevorzugt, Wachse, Stearate oder Alkylphosphate zu verwenden.

Als Peptisiermittel für eine dispergierbare Masse ist es weiterhin bevorzugt, Naphthalinsulfonsäurekondensationsprodukte und Polyphosphate zu verwenden.

Es ist weiterhin möglich, ein Entschäumungsmittel, wie beispielsweise ein Siliconöl, zuzugeben.

Der Gehalt an aktivem Bestandteil kann je nach Bedarf eingestellt werden. Beispielsweise beträgt er bei der Herstellung gepulverter oder granulierter Produkte im allgemeinen 0,5 bis 20 Gew.-% und bei der Herstellung emulgierbarer Konzentrate oder benetzbarer Pulver bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%.

Zur Zerstörung der verschiedenen Unkräuter, zur Inhibition ihres Wachstums oder zum Schutz nützlicher Pflanzen von den Schäden, die durch Unkräuter verursacht werden, wird eine Dosis, mit der die Unkräuter zerstört werden, oder eine Dosis, mit der das Wachstum der Unkräuter inhibiert wird, an erfindungsgemäsem herbiziden Mittel als solches oder nach geeigneter Verdünnung mit oder suspendiert in Wasser oder in einem anderen geeigneten Medium auf den Boden oder auf das Blattwerk der Unkräuter in dem Gebiet, wo die Emergenz oder das Wachstum der Unkräuter unerwünscht ist, angewendet.

Die Menge an erfindungsgemäsem Herbizid, die angewendet wird, hängt von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise dem Zweck der Anwendung, den betreffenden Unkräutern, der Emergenz oder dem Wachstumszustand der Unkräuter und der Nutzpflanzen, der Emergenztendenz der Unkräuter, dem Wetter, den Umgebungsbedingungen, der Form der herbiziden Mittel, der Art der Anwendung, der Art des zu behandelnden Feldes und der Zeit der Anwendung, ab.

Verwendet man das erfindungsgemäße herbizide Mittel allein als selektives Herbizid, so ist es bevorzugt, die Dosis an erfindungsgemäßer aktiver Verbindung im Bereich von 1 bis 500 g/10 a auszuwählen. Werden die Herbizide gemeinsam verwendet, so liegt die optimale Dosis oft unter der einfachen Dosis und die erfindungsgemäßen Herbizide können in einer geringeren Menge als der oben angegebenen verwendet werden, wenn sie zusammen mit einer anderen Art von Herbizid eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Herbizide sind besonders nützlich für die Präemergenzbehandlung und für die Anfangsermergenzstufenbehandlung von Pflanzen in Hochlandfeldern und für die Anfangsstufen- und Mittelstufenkontrolle von Unkräutern in Reisfeldern. Damit sowohl der Bereich der kontrollierbaren Unkräuterarten und die Zeit, bei der die wirksame Anwendung möglich ist, ausgedehnt werden oder damit die Dosis reduziert werden können, können die erfin-

dungsgemäßen Herbizide zusammen mit anderen Herbiziden verwendet werden und diese Verwendung ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen Herbizide zusammen mit einem oder mehreren der folgenden Herbizide verwendet werden: Herbizide der Phenoxyfettsäuregruppe, wie 2,4-PA's (z.B. 2,4-Dichlorphenoxyacetat), MCP's (z.B. Äthyl-2-methyl-4-chlorphenoxyacetat, Natrium-2-methyl-4-chlorphenoxyacetat und Allyl-2-methyl-4-chlorphenoxyacetat), MCPB (Äthyl-2-methyl-4-chlorphenoxybutyrat), Herbizide der Diphenyläthergruppe wie Nitrofen (2,4-dichlorphenyl-4'-nitrophenyläther), CNP (2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyläther) und Chlomethoxyxynyl (2,4-dichlorphenyl-3'-methoxy-4'-nitrophenyläther), Herbizide der s-Triazingruppe, wie CAT [2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin], Prometryne [2-Methylthio-4,6-bis-(isopropylamino)-s-triazin] und Simetryne [2-Methylthio-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin], Herbizide der Carbamatgruppe, wie Molinate (S-Äthylhexahydro-1H-azepin-1-carbathioat), MCC [Methyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbamat], IPC [Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamat], Benthio carb [S-(4-Chlorbenzyl)-N,N-diäthylthiocarbamat], und andere Herbizide, wie DCPA (3,4-Dichlorpropionanilid), Butachlor (2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(butoxymethyl)-acetanilid), Alachlor (2-Chlor-2',6'-diäthyl-N-(methoxymethyl)-acetanilid), Bentazon [3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazinon-(4)-2,2-dioxid], Trifluralin ( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin) und DCMU [3-(3,4-dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff]. Die obigen Abkürzungen entsprechen der Beschreibung in «Pesticide Manual 1978», publiziert von Japan Plant Protection Association.

Die folgenden Beispiele erläutern die herbizide Wirkung, die Zubereitungen und das Syntheseverfahren der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Testbeispiel 1  
Kontrollwirkung auf Reisfelderunkräuter in der Präemergenzstufe:

Töpfe (1/10 000 a) werden mit Boden gefüllt, um ein Reisfeld zu simulieren. Man pflanzt mit Samen von Scheunenhofgras, Monochoria, Schirmpflanzen und Hotarui und mit Knollen von Pfeilkopf, die alle schädliche Unkräuter sind, die in Reisfeldern auftreten. Man konditioniert so, dass sie im Präemergenzzustand vorliegen.

Der Boden der Töpfe wird mit jeder der erfindungsgemäßen aktiven Verbindungen, die in Tabelle I angegeben sind, behandelt, und die so zubereitet sind, dass man eine gegebene Konzentration an Flüssigkeit nach dem Besprühen erhält. Nach 21 Tagen wird die Prozentkontrolle des Unkrautwachstums mit der eines nicht-behandelten Topfes verglichen und die herbizide Aktivität wird entsprechend den folgenden Kriterien bewertet.

Kriterien für die Bewertung der herbiziden Aktivität

Grad der herbiziden Aktivität	Prozentkontrolle des Unkrautwachstums (%)
5	100
4	90 bis 99
3	80 bis 89
2	70 bis 79
1	< 70

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Verbindung Nr.	Zugegebene Menge an aktivem Bestandteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung				
		Scheunen- hofgras	Monochoria	Schirmpflanze	Hotarui	Pfeilkraut bzw. Pfeilkopf
1	30	5	5	5	5	5
2	30	5	5	5	4	5
3	30	5	5	5	5	5
5	30	5	5	5	5	5
6	30	5	5	5	5	5
7	30	5	5	5	5	5
8	30	5	5	5	5	5
9	30	5	5	5	5	5
13	30	5	5	5	5	5
14	30	5	5	5	5	5
15	30	5	5	5	5	5
16	30	5	5	5	5	5
17	30	5	5	5	5	5
18	30	5	5	5	5	5
19	30	5	5	5	5	5
20	30	5	5	5	5	5
21	30	5	5	5	5	5
22	30	5	5	5	5	5
23	30	5	5	5	4	5
24	30	5	5	5	4	5
40	30	5	5	5	5	5
41	30	5	5	5	5	5
42	30	5	5	5	5	5
43	30	5	5	5	5	5

## Testbeispiel 2

Kontrollwirkung auf Reisfeldunkräuter bei der Postemergenzstufe:

Töpfe (1/10000 a) werden mit Boden zur Simulierung eines Reisfeldes gefüllt und mit schädlichen Unkräutern des folgenden Blattalters bepflanzt. Zusätzlich werden junge Stecklinge von Resipflanzen (cultivar «Nipponbare») des 2,5-Blattalters in den Boden am Tag vor der Behandlung mit jedem der erfindungsgemässen Herbizide gepflanzt. 21 Tage nach der Behandlung wird die herbizide Wirkung und der Grad der Beschädigung der Nutzpflanzen bewertet, indem man die Ergebnisse mit denjenigen von nicht-behandelten Töpfen vergleicht.

Spezies der Unkrautprobe	Blattalter des Unkrauts
Scheunenhofgras (barnyard grass)	1
Monochoria	2 bis 3

Spezies der Unkrautprobe	Blattalter des Unkrauts
<sup>35</sup> Schirmpflanze (umbrella plant)	1 bis 2
Hotarui	2 bis 3
Pfeilkraut (arrowhead)	3

<sup>40</sup> Kriterium für die Bewertung des Grads der chemischen Beschädigung:

H: stark (einschliesslich eines Welkens)

<sup>45</sup> M: mittel

L: gering

N: keine

<sup>50</sup> Die Kriterien für die Bewertung der herbiziden Aktivität entsprechen dem Testbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Verbindung Nr.	Zugegebene Menge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluss der Postemergenzbehandlung					Chemische Schäden an einem Reisfeld
		Scheunen- hofgras	Monochoria	Schirmpflanze	Hotarui	Pfeilkraut (Pfeilkopf)	
1	30	5	5	5	4	5	L
2	30	5	4	4	2	5	N
3	30	5	5	5	4	5	N
5	30	5	5	5	4	4	L
6	30	5	5	5	4	4	L
7	30	5	5	5	4	4	L
8	30	5	5	5	4	4	L
9	30	5	5	5	4	4	L
13	30	5	5	5	4	5	L

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Zugegebene Menge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluss der Postemergenzbehandlung					Chemische Schäden an einem Reisfeld
		Scheunen- hofgras	Monochoria	Schirmpflanze	Hotarui	Pfeilkraut (Pfeilkopf)	
14	30	5	5	5	5	5	L
15	30	5	5	5	4	4	L
16	30	5	4	4	3	2	L
17	30	5	4	5	3	2	N
18	30	5	5	5	4	3	L
19	30	5	5	5	5	3	L
20	30	5	4	5	4	3	L
21	30	5	4	5	3	2	L
22	30	4	4	5	2	2	N
23	30	4	4	4	3	2	N
24	30	3	4	4	3	2	N
40	30	5	5	5	4	4	L
41	30	5	5	5	5	5	L
42	30	5	5	5	4	4	L
43	30	5	5	5	3	3	L

## Testbeispiel 3

Kontrollinfluss auf Unkräuter im Hochlandfeld bei der Präemergenzstufe:

Polyäthylenbehälter, 10 × 20 × 5 cm (Tiefe), werden mit Boden gefüllt und mit Weizen, Scheunenhofgras, Fingerhirse, Fuchsschwanz, Beifuss, Gishi-gishi und Schirmriedgras besät und die Samen werden mit Boden bedeckt.

Der Boden wird mit jeder der erfindungsgemässen aktiven Verbindungen mit einer gegebenen Flüssigkeitskonzentration durch Besprühen behandelt. Nach 21 Tagen wird die herbizide Wirkung bewertet, indem man die Ergebnisse mit denjenigen von nicht-behandelten Töpfen vergleicht. Das Kriterium für die Bewertung der herbiziden Aktivität entspricht dem Versuch von Testbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefasst.

Tabelle IV

Verbindung Nr.	Zugegebene Menge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluss auf die Präemergenzbehandlung						
		Hafer	Scheunen- hofgras	Grosses Fingerkraut	Fuchsschwanz	Beifuss	Gishigishi	Schirmriedgras
1	30	4	5	5	5	5	5	5
2	30	2	5	5	5	5	5	5
3	30	5	5	5	5	5	5	5
5	30	5	5	5	5	5	5	5
6	30	5	5	5	5	5	5	5
7	30	5	5	5	5	5	5	5
8	30	5	5	5	5	5	5	5
9	30	5	5	5	5	5	5	5
13	30	5	5	5	5	5	5	5
14	30	5	5	5	5	5	5	5
15	30	5	5	5	5	5	5	5
16	30	4	5	5	5	5	5	5
17	30	2	4	5	5	5	5	5
18	30	4	5	5	5	5	5	5
19	30	5	5	5	5	5	5	5
20	30	5	5	5	5	5	5	5
21	30	4	5	5	5	5	5	5
22	30	3	4	4	5	5	5	5
23	30	2	2	3	5	5	4	5
24	30	2	3	5	5	4	5	5
40	30	5	5	5	5	5	5	5
41	30	5	5	5	5	5	5	5
42	30	5	5	5	5	5	5	5
43	30	5	5	5	5	5	5	5

## Testbeispiel 4

Kontrollwirkung auf Unkräuter in Hochlandfelder bei der Postemergenzstufe:

Polyäthylenbehälter, 10 × 20 × 5 cm (Tiefe), werden mit Boden gefüllt und mit den unten angegebenen Unkräutern und Sojabonensamen besät. Die Samen werden mit Boden

bedeckt. Die Unkräuter und die Sojabohnen werden bis zu den folgenden Blattaltern kultiviert und dann mit jeder der erfindungsgemässen aktiven Verbindungen mit einer gegebenen Dosis behandelt.

Nach 21 Tagen werden die herbizide Wirkung auf die Unkräuter und der Grad der Beschädigung der Nutzpflanzen bei den Sojabohnen bewertet, indem man die Ergebnisse mit denjenigen der nicht-behandelten Töpfe vergleicht.

Spezies der Pflanzenproben	Blattalter der Pflanzenprobe
Hafer	2
grosse Fingerhirse	2

Spezies der Pflanzenproben	Blattalter der Pflanzenprobe
Fuchsschwanz	1
Beifuss	1
Gishi-gishi	2
Schirmriedgras	1
Sojabohne	erstes deoppeltes Blattalter

Die Kriterien für die Bewertung der herbiziden Aktivität und der chemischen Beschädigung entsprechen den Testbeispielen 1 und 2. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefasst.

Tabelle V

Verbindung Nr.	Zugegebene Menge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluss auf die Postemergenzbehandlung						Chemische Schäden an Sojabohnen
		Hafer	Grosse Fingerhirse	Fuchsschwanz	Beifuss	Gishigishi	Schirmriedgras	
1	30	2	2	5	5	5	5	L
2	30	2	4	5	5	5	5	L
3	30	3	5	5	5	5	5	L
5	30	5	5	5	5	5	5	L
6	30	5	5	5	5	5	5	L
7	30	5	5	5	5	5	5	L
8	30	5	5	5	5	5	5	L
9	30	5	5	5	5	5	5	L
13	30	5	5	5	5	5	5	L
14	30	5	5	5	5	5	5	L
15	30	5	5	5	5	5	5	L
16	30	2	5	5	5	5	5	L
17	30	2	4	5	5	5	5	L
18	30	3	4	5	5	5	5	L
19	30	5	5	5	5	5	5	L
20	30	5	5	5	5	5	5	L
21	30	2	5	5	5	5	5	L
22	30	2	5	5	5	5	5	L
23	30	2	4	5	4	4	5	L
24	30	2	3	5	5	5	5	L
40	30	5	5	5	5	5	5	L
41	30	5	5	5	5	5	5	L
42	30	5	5	5	5	5	5	L
43	30	5	5	5	5	5	5	L

**Beispiel 1**

Ein benetzbares Pulver, das durch einheitliches Vermischen und Vermahlen der folgenden Bestandteile erhalten wird:

Verbindung Nr. 2	50 Teile
Gemisch aus Ton und weissem Kohlenstoff (Ton ist der Hauptbestandteil)	45 Teile
Polyoxyäthylennonylphenyläther	5 Teile

**Beispiel 2**

Ein Granulat wird erhalten, indem man die folgenden Bestandteile einheitlich vermischt und mahlt, das Gemisch mit einer geeigneten Wassermenge verknetet und das geknetete Gemisch granuliert:

Verbindung Nr. 13	5 Teile
Gemisch aus Bentonit und Ton	90 Teile
Calciumligninsulfonat	5 Teile

**Beispiel 3**

Ein emulgierbares Konzentrat wird durch einheitliches Vermischen der folgenden Bestandteile erhalten:

Verbindung Nr. 15	50 Teile
Xylol	40 Teile
Gemisch aus Polyoxyäthylennonylphenyläther und Calciumalkylbenzolsulfonat	10 Teile

**Syntheseverfahrensbeispiel 1**

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on  
 Zu 60 ml Cyclohexan wurden 2 g (0,0066 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on, 2 g Tetrabutylammoniumbromid und 2 g Natriumhydroxid zugegeben zur Herstellung einer Suspension, in die über einen Zeitraum von 1 Stunde unter Erhitzen zum Rückfluss zur Vervollständigung der Reaktion 2 g (0,023 Mol) Chlordifluormethan eingeführt wurden und die dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Reaktionsmischung

wurde mit 100 ml Wasser versetzt und mit Diäthyläther extrahiert.

Die entstehende organische Schicht wurde abgetrennt und nacheinander mit wässriger Natronlauge, Wasser, verdünnter wässriger Salzsäure und Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destilliert zur Entfernung der organischen Lösungsmittel. Dabei erhielt man 1,06 g eines öligen Produkts.

Das ölige Produkt wurde bei Raumtemperatur stehen gelassen und aus n-Hexan umkristallisiert, wobei man das gewünschte Produkt erhielt, F. 81,3°C, Ausbeute 41,0%.

#### Syntheseverfahrensbeispiel 2

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-methyl-4-propargyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on

Zu 30 ml Aceton wurden 0,5 g 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on, 1 g Kaliumcarbonat und 0,5 g Propargylbromid zugegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt, danach wurden das überschüssige Kaliumcarbonat und das gebildete Kaliumbromid abfiltriert und zur Entfernung von Aceton wurde eine Destillation durchgeführt.

Die dabei erhaltenen Kristalle wurden aus Äthylacetat/n-Hexan (1:5) umkristallisiert, wobei man das gewünschte Produkt erhielt, F. 140,6°C, Ausbeute 80,4%.

#### Syntheseverfahrensbeispiel 3

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on

Zu 30 ml Aceton wurden 0,54 g 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on, 1 g Kaliumcarbonat und 0,5 g Propargylbromid zugegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nachdem das überschüssige Kaliumcarbonat und das gebildete Kaliumbromid abfiltriert worden waren, wurde die Reaktionsmischung zur Entfernung des Acetons destilliert.

Die dabei erhaltenen Kristalle wurden aus n-Hexan umkristallisiert, wobei man 0,59 g des gewünschten Produkts erhielt, F. 114,4°C, Ausbeute 98,3%.

#### Syntheseverfahrensbeispiels 4

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluoräthyl)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on

In 60 ml Dimethylformamid wurden 3,02 g (0,01 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on gelöst und zu den Lösung wurden 0,40 g (0,01 Mol) Natriumhydroxidpulver zugegeben.

Die Mischung wurde auf 50 bis 60°C erhitzt und dann wurde Tetrafluoräthylengas im Überschuss eingeleitet. Das Gas wurde erzeugt durch Zutropfen einer Lösung von 20 g 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrafluoräthan in 20 ml Methanol zu einer Suspension von 16,25 g feinem Zinkpulver in 120 ml Methanol.

Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser gegossen, mit Diäthyläther extrahiert, zweimal mit einer 10%igen wässrigen Natriumchloridlösung und mit Wasser und dann mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet.

Nachdem das Lösungsmittel durch Destillation entfernt worden war, wurde der Rückstand aus Diäthyläther/Petroläther (1:5) umkristallisiert, wobei man 1,47 g des gewünschten Produkts erhielt, F. 102 bis 103,5°C, Ausbeute 36,5%.

#### Syntheseverfahrensbeispiel 5

Synthese von 1-[2,4-dichlor-5-(1,1,2,2-tetrafluoräthoxy)phenyl]-3-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluoräthyl)- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on

In 30 ml Dimethylformamid wurden 0,78 g (0,003 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on suspendiert. Die Suspension wurde mit 0,25 g Natriumhydroxid versetzt und auf 50 bis 60°C erhitzt.

In die Mischung wurde Tetrafluoräthylengas im Überschuss eingeleitet, das auf die gleiche Weise wie in dem Syntheseverfahrensbeispiel 4 hergestellt worden war.

Das dabei erhaltene Produkt wurde in Eiswasser gegossen, mit Diäthyläther extrahiert, wobei man 0,33 g des gewünschten öligen Produkts erhielt,  $n_D^{15,0} = 1,4840$ , Ausbeute 23,9%.

#### Syntheseverfahrensbeispiel 6

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on

Eine Mischung von 6 g (0,017 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-difluormethyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on, 60 ml 47%iger Bromwasserstoffsäure und 150 ml Essigsäure wurde 4 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde die Essigsäure durch Destillation entfernt.

Das dabei erhaltene Produkt wurde in 150 ml Eiswasser gegossen, filtriert, wobei man 5,03 g des gewünschten kristallinen Produkts erhielt, F. 175,3°C, Ausbeute 95,3%.

#### Syntheseverfahrensbeispiel 7

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on

In 20 ml Xylol wurden 1,45 g (0,0062 Mol) 2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenylhydrazin und 1,2 g (0,007 Mol) Äthyl-N-(1-äthylthioäthyliden)carbammat gelöst. Die Lösung wurde 30 Minuten lang auf 80°C erhitzt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde Triäthylamin zugegeben und die Mischung wurde 2 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurden die gebildeten Kristalle gesammelt, F. 229,1°C, Ausbeute 80,6%.

#### Syntheseverfahrensbeispiel 8

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-isopropyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on

Die in dem Syntheseverfahrensbeispiel 7 beschriebenen Verfahren wurden wiederholt, wobei diesmal anstelle von 1,2 g Äthyl-N-(1-äthylthioäthyliden)carbammat 1,3 g (0,007 Mol) Äthyl-N-(1-äthoxyisobutyliden)carbammat verwendet wurden. Dabei erhielt man 1-(2,4-Dichlor-5-propargyloxyphenyl)-3-isopropyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on, F. 162,9°C, Ausbeute 80,1%.