



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 649 083 A5

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

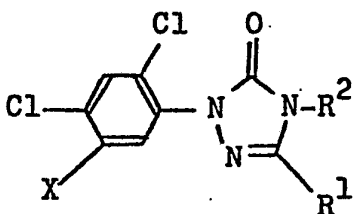
Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑰ Gesuchsnummer: 4947/80	⑦③ Inhaber: Nihon Nohyaku Co., Ltd., Tokyo (JP)
⑳ Anmeldungsdatum: 27.06.1980	
③① Priorität(en): 25.08.1979 JP 54-108509 22.04.1980 JP 55-53206	⑦② Erfinder: Kajioka, Mitsuru, Sakai-shi (JP) Kurono, Hitoshi, Toyonaka-shi (JP) Okawa, Katsumasa, Kawachinagano-shi (JP) Harada, Tatsuo, Mitaka-shi (JP)
②④ Patent erteilt: 30.04.1985	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.04.1985	⑦④ Vertreter: Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern

⑤④ Delta2-1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate und ihre Verwendung.

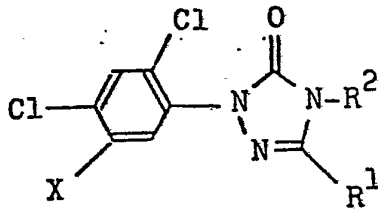
⑤⑦ Die neuen Δ^2 -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate mit herbizider Aktivität entsprechen der Formel:



worin R^1 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet, R^2 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe oder eine C_2 - C_4 -Alkenylgruppe bedeutet und X eine Hydroxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Alkyloxygruppe, eine Alkyloxyalkyloxygruppe, wovon zwei Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich voneinander sein können und jede Alkylgruppe eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe ist, eine C_2 - C_4 -Alkenyloxygruppe oder eine Alkyloxycarbonylalkyloxygruppe, wovon die beiden Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe ist, bedeutet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Δ^2 -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate der allgemeinen Formel (I):



worin R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, R² ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder eine C₂-C₄-Alkenylgruppe bedeutet und X eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₆-Alkyloxygruppe, eine Alkyloxyalkoxygruppe, deren beide Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist, eine C₂-C₄-Alkenyloxygruppe oder eine Alkyloxycarbonylalkoxygruppe, deren beide Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist, bedeutet.

2. Ein Δ^2 -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivat nach Anspruch 1, worin R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, R² eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Allylgruppe bedeutet und X eine C₁-C₄-Alkyloxygruppe, eine Methoxymethoxygruppe oder eine Allyloxygruppe bedeutet.

3. 1-(2,4-Dichlor-5-allyloxyphenyl)-3-isopropyl-4-methyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

4. 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-äthyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

5. 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

6. 1-(2,4-Dichlor-5-methoxymethoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on nach Anspruch 1.

7. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge eines Δ^2 -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivats der Formel (I) und ein Verdünnungsmittel enthält.

8. Herbizides Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, R² eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Allylgruppe bedeutet und X eine C₁-C₄-Alkyloxygruppe, eine Methoxymethoxygruppe oder eine Allyloxygruppe bedeutet.

9. Herbizides Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-allyloxyphenyl)-3-isopropyl-4-methyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on ist.

10. Herbizides Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-äthyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on ist.

11. Herbizides Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-iso-

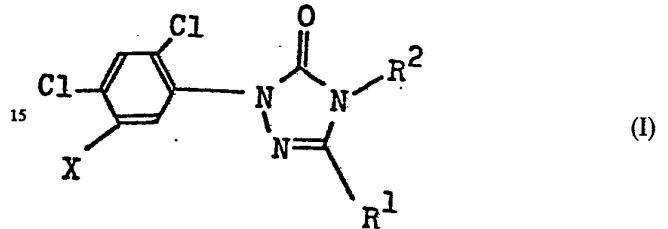
2

propoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on ist.

12. Herbizides Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-methoxymethoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on ist.

(I)

Die Erfindung betrifft Δ^2 -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate und ihre Verwendung, die durch die Formel (I):



dargestellt werden, worin R¹ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, R² ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₆-Alkylgruppe oder eine C₂-C₄-Alkenylgruppe bedeutet und X eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₆-Alkyloxygruppe, eine Alkyloxyalkoxygruppe, bei der die beiden Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich voneinander sein können und jede Alkylgruppe eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist, eine C₂-C₄-Alkenyloxygruppe oder eine Alkyloxycarbonylalkoxygruppe, bei der die beiden Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist, bedeutet.

In der obigen Formel I sind die C₁-C₄-Alkylgruppen von R¹ oder von X die gleiche Gruppe in der Alkyloxyalkoxygruppe von X und die gleiche Gruppe in der Alkyloxycarbonylalkoxygruppe von X, beispielsweise Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- und tert.-Butylgruppen.

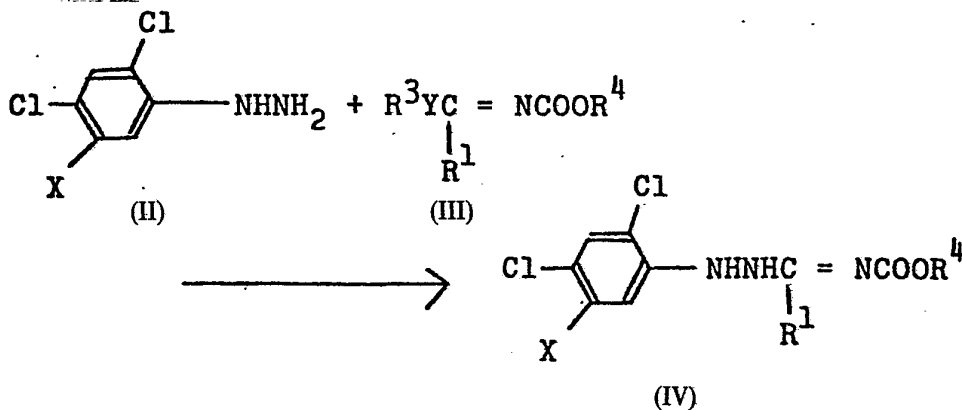
Die C₁-C₆-Alkylgruppe von R² und die gleiche Gruppe in Alkyloxy von X ist beispielsweise eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl- oder n-Hexylgruppe.

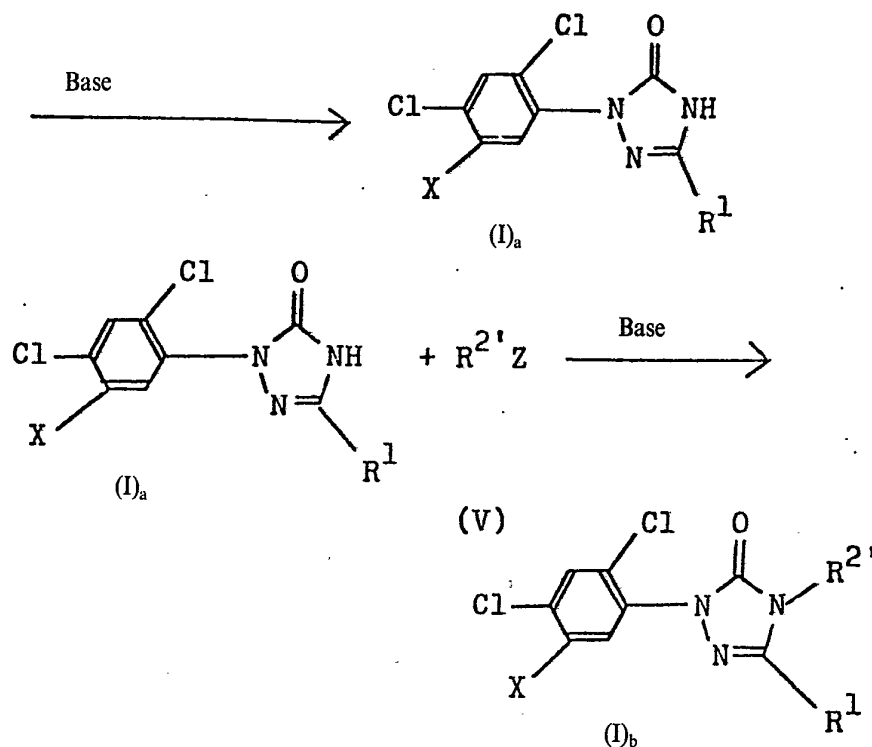
Die C₂-C₄-Alkenylgruppe von R² und die gleiche Gruppe in der Alkenyloxygruppe von X ist beispielsweise eine 3-Butenyl-, 2-Butenyl-, 2-Methylallyl- oder Allylgruppe.

Die Verbindungen, die durch die obige Formel I dargestellt sind, sind besonders nützlich als Herbizide (einschliesslich Algizide; dies gilt auch im folgenden).

Diese neuen Verbindungen werden in der Literatur noch nicht beschrieben. Als Beispiele typischer Verfahren für ihre Synthese werden die folgenden Verfahren A, B und C aufgeführt. Die Reaktionswege werden im folgenden schematisch dargestellt:

Verfahren A:





worin R¹ und X die gleiche Bedeutung wie oben gegeben, besitzen, R^{2'} eine C₁-C₆-Alkyl- oder eine C₂-C₄-Alkenylgruppe bedeutet, R³ und R⁴ gleich oder unterschiedlich sein können und je Methyl oder Äthyl bedeuten, Y ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet und Z ein Halogenatom bedeutet.

Eine der Verbindungen der Formel I, eine Verbindung der Formel (I)_a, kann durch Umsetzung einer Verbindung II mit einer Verbindung III in einem inerten Lösungsmittel und Ringschluss der entstehenden Verbindung der Formel IV mit oder ohne Isolierung in Anwesenheit einer Base hergestellt werden. Eine Verbindung (I)_b, eine Verbindung, die durch die Formel I dargestellt wird, kann durch Umsetzung der Verbindung (I)_a mit einer Verbindung V in Anwesenheit einer Base hergestellt werden.

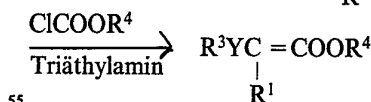
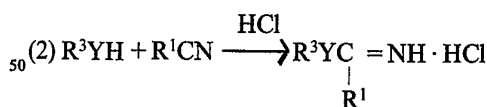
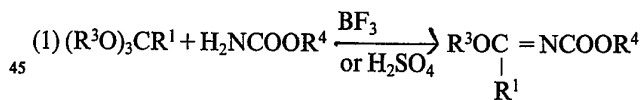
Als inerte Lösungsmittel kann man irgendein Lösungsmittel verwenden, das diese Art der Reaktion nicht wesentlich stört. Beispielsweise ist es möglich, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, Äther, wie Äthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol und Äthylenglycol, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon und Cyclohexanon, niedrige Fettsäureester, wie Äthylacetat, niedrige Fettsäureamide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Wasser und Dimethylsulfoxid, zu verwenden. Diese Lösungsmittel können allein oder in Gemischen miteinander verwendet werden.

Die Basen, die für die obige Reaktion verwendet werden können, sind anorganische Basen, wie beispielsweise Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, kaustisches Soda bzw. Natriumhydroxid, kaustische Pottasche bzw. Kaliumhydroxid und

Alkalimetallalkoholate, und organische Basen, beispielsweise Pyridin, Trimethylamin, Triäthylamin, Diäthylanilin und 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-7-undecen.

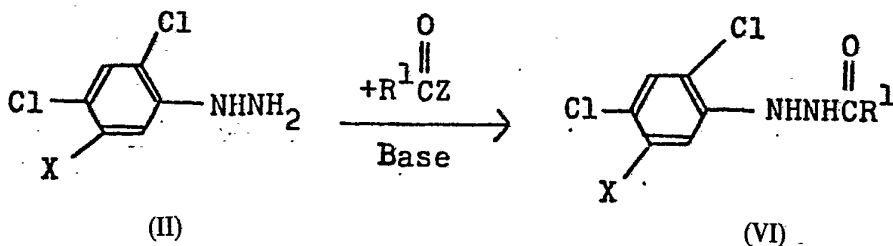
Bei der Umsetzung einer Verbindung V mit einer Verbindung (I)_a kann ebenfalls eine Zweiphasen-Reaktion zwischen einer wässrigen Lösungsschicht, die eine Base, wie kaustisches Soda, enthält, und einer organischen Lösungsmittelschicht in Anwesenheit eines Phasenübertragungskatalysators, wie Triäthylbenzylammoniumchlorid, durchgeführt werden, wobei Verbindungen der Formel (I)_b in guten Ausbeuten synthetisiert werden können.

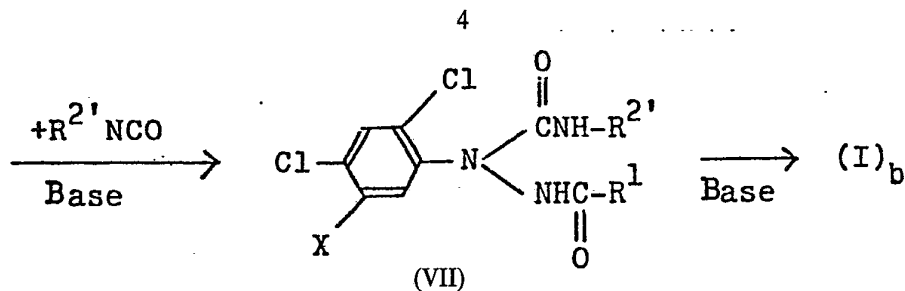
Eine Verbindung III kann beispielsweise durch Umsetzungen erhalten werden, die durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden:



(worin R¹, R³, R⁴ und Y die gleiche Bedeutung, wie oben gegeben, besitzen).

Verfahren B:





(worin R^1 , R^2 , X und Z die gleichen Bedeutungen, wie oben gegeben, besitzen).

Das heisst, eine Verbindung der Formel $(I)_b$ kann erhalten werden, indem man eine Verbindung der Formel II mit einem Acylierungsmittel, beispielsweise einem Säurehalogenid, in einem inerten Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base umsetzt und die entstehende Verbindung VI mit einem Mittel, das eine Carbonylgruppe einführt, beispielsweise einem Isocyanat, umsetzt und anschliessend einen Ringschluss durchführt.

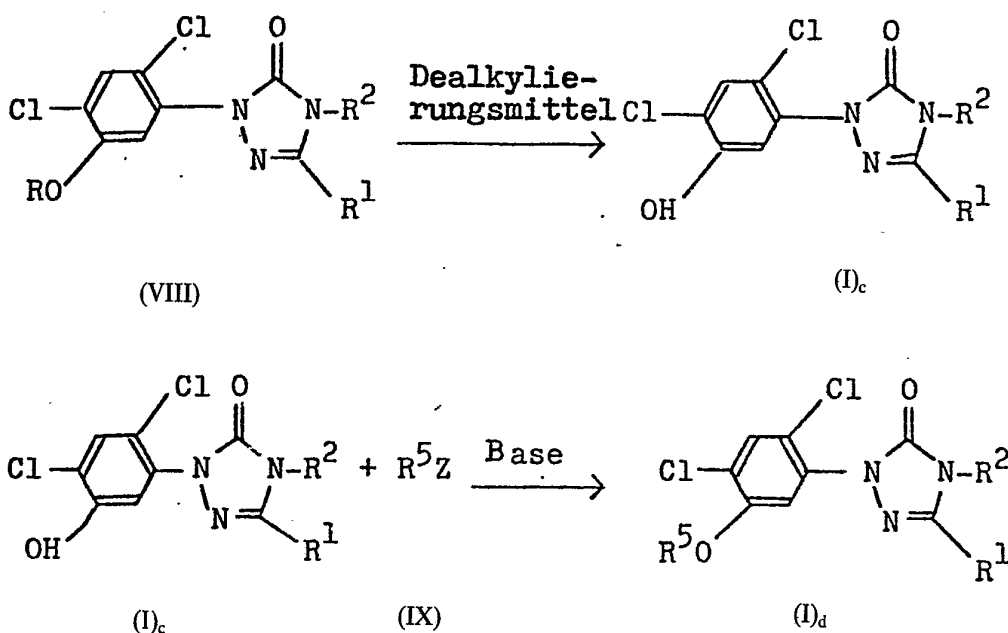
Eine Verbindung der Formel VII kann ebenfalls durch Umsetzung einer Verbindung der Formel VI mit Phosgen und anschliessende Umsetzung mit einem Amin der Formel $R^2'NH_2$ hergestellt werden, worin R^2' die oben gegebene Definition besitzt.

Bei diesem Verfahren kann die nächste Reaktion mit oder

ohne Isolierung der Verbindung VI oder VII durchgeführt werden.

Als inertes Lösungsmittel und als Base kann man bei diesem Verfahren die gleichen Materialien verwenden, wie sie bei dem Verfahren A aufgezählt wurden. Als Base, die man zur Herstellung einer Verbindung VII aus einer Verbindung VI verwendet, sind die organischen Basen, die man bei dem obigen Verfahren A aufgezählt hat, besonders bevorzugt, und als Basen, die man bei der Herstellung einer Verbindung $(I)_b$ aus einer Verbindung VII verwendet, sind kautisches Soda bzw. Natriumhydroxid, kaustische Pottasche bzw. Kaliumhydroxid und Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- und Kaliumalkoholate, besonders bevorzugt.

Verfahren C:



(worin R^1 , R^2 und Z die gleiche Bedeutung, wie oben gegeben, besitzen, R^5 eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine Alkyloxyalkylgruppe, worin die beiden Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe ist, eine C_2 - C_4 -Alkenylgruppe oder eine Alkylcarbonylalkylgruppe bedeutet, wovon beide Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe ist, und R eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe oder eine C_2 - C_4 -Alkenylgruppe bedeutet).

Das heisst, eine Verbindung $(I)_c$, die eine der Verbindungen der Formel I ist, kann durch Umsetzung einer Verbindung VIII mit einem Dealkylierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel hergestellt werden.

Eine Verbindung $(I)_d$, die eine der Verbindungen der Formel I ist, kann durch Umsetzung einer Verbindung $(I)_c$ mit einer Verbindung IX in einem inerten Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base hergestellt werden.

Beispiele für Dealkylierungsmittel, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden können, sind Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Thioalkoxid, Trimethylsilyljodid und Bortrichlorid. Das Dealkylierungsmittel ist jedoch auf diese Verbindungen nicht beschränkt und man kann irgendein Reagenz verwenden, das eine solche Art von Dealkylierung hervorruft.

Als inerte Lösungsmittel kann man für diese Reaktion diejenigen verwenden, die bei dem Verfahren A aufgezählt wurden. Bei der Umsetzung einer Verbindung $(I)_c$ und einer Verbindung IX ist es bevorzugt, die Reaktion in Anwesenheit einer Base durchzuführen, obgleich die Reaktion auch in Abwesenheit einer Base abläuft.

Als Base kann man für diese Reaktion die bei dem Verfahren A aufgezählten Basen verwenden, unter ihnen sind jedoch anorganische Basen bevorzugt.

Bei allen Stufen dieser Verfahren können die Reaktionen im Bereich von Zimmertemperatur bis 180 °C ablaufen.

Jede Reaktion dieser Verfahren kann durchgeführt werden, indem man die Reaktionsteilnehmer in einem äquimolaren Verhältnis verwendet. Es bestehen jedoch keine Bedenken, irgendeinen der Reaktionsteilnehmer in geringem Überschuss einzusetzen. Nach Beendigung der Reaktion kann das gewünschte Material durch an sich übliche Behandlung des

Reaktionsproduktes isoliert werden. Beispielsweise kann man das gewünschte Material aus dem Reaktionsprodukt mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahieren, den Extrakt waschen und trocknen und das Lösungsmittel entfernen.

Typische Beispiele von Verbindungen, die durch die Formel I dargestellt werden, sind in der folgenden Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

Verbindung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungsindex
1	CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	Fp 170.4
2	CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	Fp 132.2
3	CH ₃ O	CH ₃	1-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ 1.5579
4	CH ₃ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²⁰ 1.5722
5	CH ₃ O	CH ₃	n-C ₄ H ₉	Fp 93.3
6	CH ₃ O	1-C ₃ H ₇	H	Fp 192.0
7	CH ₃ O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 137.0
8	CH ₃ O	1-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Fp 166.8

Fortsetzung Tabelle I

Verbindung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungsindex
9	CH ₃ O	1-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	Fp 86.0
10	CH ₃ O	1-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	Fp 47.9
11	CH ₃ O	t-C ₄ H ₉	CH ₃	Fp 152.1
12	C ₂ H ₅ O	CH ₃	H	Fp 226.3
13	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₃	Fp 133.2
14	C ₂ H ₅ O	CH ₃	C ₂ H ₅	Fp 66.6
15	C ₂ H ₅ O	CH ₃	1-C ₃ H ₇	n _D ²⁰ 1.5533
16	C ₂ H ₅ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	Fp 71.7
17	C ₂ H ₅ O	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n _D ²⁰ 1.5500
18	C ₂ H ₅ O	1-C ₃ H ₇	H	Fp 141.4
19	C ₂ H ₅ O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 121.4

Verbindung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungsindex
20	C ₂ H ₅ O	1-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Fp 110.0
21	C ₂ H ₅ O	1-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	Fp 77.8
22	C ₂ H ₅ O	t-C ₄ H ₉	CH ₃	Fp 104.7
23	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	H	Fp 165.7
24	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	CH ₃	Fp 115.4
25	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	C ₂ H ₅	Fp 68.1
26	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	1-C ₃ H ₇	n _D ²⁵ 1.5418
27	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²⁵ 1.5573
28	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n _D ²⁵ 1.5432
29	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	1-C ₄ H ₉	n _D ²² 1.5428
30	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	n _D ²² 1.5422

Fortsetzung Tabelle I

Verbindung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungsindex
31	1-C ₃ H ₇ O	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃	n _D ²² 1.5395
32	1-C ₃ H ₇ O	1-C ₃ H ₇	H	Fp 115.6
33	1-C ₃ H ₇ O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 104.5
34	1-C ₃ H ₇ O	1-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Fp 133.0
35	1-C ₃ H ₇ O	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	Fp 143.5
36	1-C ₃ H ₇ O	1-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	Fp 77.8
37	1-C ₃ H ₇ O	1-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	n _D ¹⁸ 1.5374
38	1-C ₃ H ₇ O	t-C ₄ H ₉	CH ₃	Fp 112.5
39	CH ₂ =CH-CH ₂ O	CH ₃	H	Fp 189.3
40	CH ₂ =CH-CH ₂ O	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁰ 1.5745
41	CH ₂ =CH-CH ₂ O	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁰ 1.5663

Verbin- dung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungs- index
42	CH ₂ =CH-CH ₂ O	CH ₃	1-C ₃ H ₇	Fp 72.2
43	CH ₂ =CH-CH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	²⁰ n _D 1.5730
44	CH ₂ =CH-CH ₂ O	CH ₃	n-C ₄ H ₉	²⁰ n _D 1.5597
45	CH ₂ =CH-CH ₂ O	1-C ₃ H ₇	H	Fp 123.5
46	CH ₂ =CH-CH ₂ O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 76.4
47	CH ₂ =CH-CH ₂ O	1-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Fp 90.7
48	CH ₂ =CH-CH ₂ O	1-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	Fp 59.0
49	CH ₂ =CH-CH ₂ O	t-C ₄ H ₉	CH ₃	Fp 91.4
50	s-C ₄ H ₉ O	CH ₃	C ₂ H ₅	²² n _D 1.5522
51	s-C ₄ H ₉ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	²⁴ n _D 1.5552
52	1-C ₄ H ₉ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	²⁴ n _D 1.5528

Fortsetzung Tabelle I

Verbin- dung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungs- index
53	n-C ₅ H ₁₁ O	CH ₃	C ₂ H ₅	Fp 67.1
54	n-C ₅ H ₁₁ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²² 1.5536
55	n-C ₆ H ₁₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²² 1.5455
56	n-C ₆ H ₁₃ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²² 1.5497
57	OH	CH ₃	C ₂ H ₅	Fp 181.3
58	OH	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	Fp 138.8
59	OH	CH ₃	CH ₃	Fp 204.3
60	OH	CH ₃	n-C ₄ H ₉	Fp 146.6
61	OH	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 170.4
62	C ₂ H ₅ OCOCH-O CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²² 1.5451

Verbindung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungsindex
63	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCHO}$ CH_3	CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	n_D^{22} 1.5459
64	CH_3OCOCHO CH_3	CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	n_D^{25} 1.5508
65	$1-\text{C}_3\text{H}_7\text{OCOCHO}$ CH_3	CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	n_D^{25} 1.5389
66	CH_3	CH_3	H	Fp 222.2
67	CH_3	CH_3	CH_3	Fp 162.9
68	CH_3	CH_3	C_2H_5	Fp 146.6
69	CH_3	CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	n_D^{25} 1.5598
70	CH_3	CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	Fp 89.4
71	CH_3	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	H	Fp 221.0

Verbindung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungsindex
72	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 92.9
73	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Fp 133.5
74	CH ₃	i-C ₃ H ₇	CH ₂ =CH-CH ₂	Fp 54.5
75	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₃	Fp 82.0
76	C ₂ H ₅ OCH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²¹ 1.5596
77	i-C ₃ H ₇ OCH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²¹ 1.5514
78	n-C ₄ H ₉ OCH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²¹ 1.5498
79	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²¹ 1.5610
80	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²¹ 1.5579
81	i-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²¹ 1.5487
82	CH ₃ OCH ₂ O	CH ₃	C ₂ H ₅	n _D ²⁶ 1.5589
83	CH ₃ OCH ₂ O	CH ₃	CH ₃	Fp 87.7

Verbindung Nr.	X	R ¹	R ²	Schmelzpunkt (°C) oder Brechungsindex
84	n-C ₄ H ₉ OCH ₂ O	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5496
85	n-C ₃ H ₇ OCH ₂ O	CH ₃	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5511
86	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃	CH ₃	Fp 123.3
87	1-C ₃ H ₇ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃	CH ₃	Fp 106.9
88	CH ₃ OCH ₂ O	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n _D ²⁵ 1.5492
89	C ₂ H ₅ OCH ₂ CH ₂ O	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n _D ²⁵ 1.5410
90	CH ₃ OCH ₂ O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 104.7
91	1-C ₃ H ₇ OCH ₂ O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	Fp 65.6
92	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O	1-C ₃ H ₇	CH ₃	n _D ²⁵ 1.5516
93	CH ₃ OCH ₂ O	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂	n _D ²⁴ 1.5630
94	OH	CH ₃	H	Fp 275.1
95	OH	1-C ₃ H ₇	H	Fp 289.9

Diese Δ^2 -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate können jährliche und winterharte Unkräuter, die in Reisfeldern, Hochlandfeldern, Obstgärten und Sumpfgeländen 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 Sumpfgeländen und Gräben wächst), Binsen (*Scirpus juncoideus* Roxb. var. *hotarui* Ohwi., ein jährliches riedgrasähnliches Unkraut, das in Reisfeldern, Sumpfgeländen 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 adscendens* 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, das mechanische Vermischen, Imprägnieren, Adsorbieren oder durch Adhäsion kann man eine geeignete Zubereitungsform, beispielsweise

se 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 Walnusschalen, 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), Talk (beispielsweise Talk und Pyrophyllit), siliciumhaltige Substanzen (beispielsweise Kieselerde, Siliciumdioxidsand, 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 Kieselerde, 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 solche, 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 Dimethylsulfoxid.

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 Polyoxyäthylenalkyläther, 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 Mas-

sen 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 10 bis 500 g/10 a auszuwählen. Werden die Herbizide gemeinsam verwendet, so liegt die optimale Dosis oft unter der 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 Anfangs-emergenzstufenbehandlung 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 erfindungsgemäßen 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-meth-

yl-4-chlorphenoxyacetat), MCPB (Äthyl-2-methyl-4-chlorphenoxybutyrat), Herbizide der Diphenyläthergruppe, wie NIP (2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenyläther), CNP (2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyläther) und Chlormethoxynic (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-carbothioat), MCC [Methyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-carbamat], IPC [Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamat], Benthicarb [S-(4-Chlorbenzyl)-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 (α,α,α -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 (1/10000 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
55 1	< 70

Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Verbindung Nr.	zugegebene Menge an aktivem Be- standteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung					
		Scheunen- hofgras	Mono - choria	Schirm- pflanze	Hotarui	Pfeilkraut bzw. Pfeil- kepf	
1	50	4	5	5	3	5	
2	50	5	5	5	4	4	
3	50	5	5	4	5	5	
4	50	5	5	5	4	5	
5	50	5	5	5	3	5	
6	50	4	5	5	2	4	
7	50	5	5	5	4	5	
8	50	5	5	5	4	5	
9	50	5	5	5	3	5	
10	50	4	5	5	2	5	
11	50	5	5	5	5	5	
12	50	2	4	5	2	2	
13	50	5	5	5	4	5	
14	50	5	5	5	4	5	
15	50	5	5	5	4	5	
16	50	5	5	5	5	5	

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung Nr.	zugegebene Menge an aktivem Be- standteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung					Pfeilkraut bzw. Pfeil- kepf
		Scheunen- hofgras	Mono - choria	Schirm- pflanze	Hotarui		
17	50	5	5	5	4	5	
18	50	3	5	5	3	3	
19	50	5	5	5	5	5	
20	50	5	5	5	5	5	
21	50	5	5	5	3	5	
22	50	5	5	5	5	5	
24	50	5	5	5	5	5	
25	50	5	5	5	5	5	
26	50	5	5	5	5	5	
27	50	5	5	5	5	5	
28	50	5	5	5	4	5	
32	50	5	5	5	4	5	
33	50	5	5	5	5	5	
34	50	5	5	5	5	5	
35	50	2	4	5	3	2	
36	50	5	5	5	4	4	
37	50	5	5	5	4	5	

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung Nr.	zugegebene Menge an aktivem Be- standteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung					Pfeilkraut bzw. Pfeil- kepf
		Scheunen- hofgras	Mono - choria	Schirm- pflanze	Hotarui		
38	50	5	5	5	4	5	
39	50	2	4	5	2	2	
40	50	5	5	5	4	5	
41	50	5	5	5	5	5	
42	50	5	5	5	5	5	
43	50	5	5	5	4	5	
44	50	5	5	5	4	5	
45	50	4	5	5	2	3	
46	50	5	5	5	4	5	
47	50	5	5	5	5	5	
48	50	5	5	5	3	5	
50	50	5	5	5	4	3	
51	50	5	5	5	5	5	
52	50	5	5	5	5	5	
53	50	5	5	5	3	3	
54	50	5	5	5	5	2	

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung Nr.	zugegebene Menge an aktivem Be- standteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung					Pfeilkraut bzw. Pfeil- kopf
		Scheunen- hofgras	Mono - choria	Schirm- pflanze	Hotarui		
55	50	5	5	5	4	2	
56	50	5	5	5	3	2	
57	50	5	5	5	5	5	
62	50	3	5	5	3	5	
63	50	5	5	5	4	5	
64	50	5	5	5	5	5	
65	50	5	5	5	4	5	
67	50	5	5	5	3	2	
68	50	5	5	5	4	5	
69	50	5	5	5	4	5	
70	50	5	5	5	4	5	
71	50	3	5	5	2	2	
72	50	5	5	5	4	5	
73	50	5	5	5	4	3	
74	50	3	5	5	2	2	
75	50	5	5	5	4	5	

Fortsetzung Tabelle II

Verbindung Nr.	zugegebene Menge an aktivem Be- standteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung				
		Scheunen- hofgras	Mono - choria	Schirm- pflanze	Hotarui	Pfeilkraut bzw. Pfeil- kepf
76	50	5	5	5	5	5
77	50	5	5	5	4	5
78	50	5	5	5	4	4
79	50	5	5	5	5	5
80	50	5	5	5	4	5
81	50	5	5	5	5	4
82	50	5	5	5	5	5
83	50	5	5	5	5	5
84	50	5	5	5	4	4
85	50	4	5	5	3	2
86	50	4	4	5	2	2
87	50	4	4	5	2	2
88	50	5	5	5	5	5
89	50	4	5	5	4	4
90	50	5	5	5	5	5
91	50	5	4	5	5	5

Verbindung Nr.	zugegebene Menge an aktivem Bestandteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung			
		Scheuenhofgras	Monochoria	Schirm-pflanze	Hotarui Pfeilkraut bzw. Pfeilkopf
92	50	5	5	5	5
93	50	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 Reispflanzen (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

- Scheuenhofgras (barnyard grass)
- Monochoria
- Schirm-pflanze (umbrella plant)
- Hotarui
- Pfeilkraut (arrowhead)

Blattalter des Unkrauts

- 1
- 2 bis 3
- 1 bis 2
- 2 bis 3
- 3

Kriterium für die Bewertung des Grads der chemischen Beschädigung:
 H: stark (einschliesslich eines Welkens)
 M: mittel
 L: gering
 N: keine

Die Kriterien für die Bewertung der herbiziden Aktivität entsprechen dem Testbeispiel I. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Verbindung Nr.	zugegebene Menge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluss der Postemergenzbehandlung					chemische Beschädigung
		Scheuenhofgras	Monochoria	Schirm-pflanze	Hotarui	Pfeilkraut	
1	50	5	4	4	2	2	N
2	50	5	4	5	3	3	L

Fortsetzung Tabelle III

Verbin- dung Nr.	zugegebene Men- ge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluß der Postemergenzbehandlung						chemische Beschädi- gung
		Scheunen- hofgras	Monochoria	Schirm- pflanze	Hotarui	Pfeil- kraut	Reisfeld	
3	50	5	3	3	2	3	L	
4	50	5	4	5	3	3	L	
5	50	5	4	4	2	2	L	
7	50	5	4	5	4	5	L	
8	50	5	3	4	2	3	N	
9	50	5	3	2	2	2	L	
10	50	5	2	2	2	2	N	
11	50	5	4	5	3	3	L	
13	50	5	3	5	2	2	L	
14	50	5	4	5	2	2	L	
15	50	5	3	4	2	4	L	
16	50	5	4	5	3	3	L	
17	50	5	2	3	2	2	N	
24	50	5	4	5	4	4	L	
25	50	5	4	5	3	5	L	
26	50	5	4	4	2	5	L	

Fortsetzung Tabelle III

Verbin- dung Nr.	zugegebene Men- ge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluß der Postemergenzbehandlung						chemische Beschädi- gung
		Scheunen- hofgras	Monochoria	Schirm- pflanze	Hotarui	Pfeil- kraut	Reisfeld	
27	50	5	4	5	3	5	L	
28	50	5	4	4	2	4	L	
32	50	4	5	5	4	4	N	
33	50	5	5	5	5	5	L	
34	50	5	5	5	5	5	L	
36	50	5	5	5	4	4	N	
37	50	4	4	5	4	2	N	
38	50	5	4	4	3	5	L	
40	50	5	4	5	3	3	L	
41	50	5	4	3	2	3	L	
42	50	5	4	4	3	3	L	
43	50	5	3	5	2	3	L	
44	50	5	3	3	2	2	L	
46	50	5	3	2	2	2	L	
49	50	5	4	5	2	3	L	
51	50	5	4	4	3	2	L	

Fortsetzung Tabelle III

Verbin- dung Nr.	zugegebene Men- ge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluß der Postemergenzbehandlung						chemische Beschädi- gung
		Scheunen- hofgras	Monochoria	Schirm- pflanze	Hotarui	Pfeil- kraut	Reisfeld	
52	50	5	3	5	2	3	L	
53	50	5	3	2	2	2	N	
54	50	5	2	5	2	2	N	
56	50	5	2	3	2	2	N	
57	50	5	3	5	2	3	L	
63	50	5	3	3	2	4	N	
64	50	2	4	4	2	2	N	
65	50	4	4	4	2	3	N	
67	50	5	4	4	2	2	L	
68	50	5	3	2	2	2	L	
69	50	5	3	3	2	3	L	
70	50	5	4	4	2	3	L	
72	50	5	4	5	4	3	L	
73	50	5	3	4	2	2	L	
75	50	5	4	5	2	2	L	
76	50	5	4	4	2	3	L	

Fortsetzung Tabelle III

Verbin- dung Nr.	zugegebene Men- ge an aktivem Bestandteil (g/a)	Einfluß der Postemergenzbehandlung						chemische Beschädi- gung
		Scheunen- hofgras	Monochoria	Schirm- pflanze	Hotarui	Pfeil- kraut	Reisfeld	
77	50	5	4	4	3	3	L	
78	50	5	4	4	2	2	N	
79	50	5	4	2	2	3	L	
80	50	5	4	4	2	3	L	
81	50	5	4	4	2	3	L	
82	50	5	4	4	4	5	L	
83	50	5	3	4	2	3	L	
84	50	5	3	5	2	2	N	
85	50	4	3	3	2	2	L	
86	50	4	3	4	2	2	L	
87	50	4	3	4	2	2	L	
88	50	5	4	4	2	3	L	
89	50	4	3	3	2	2	L	
90	50	5	4	5	2	2	L	
91	50	5	3	3	2	3	L	
92	50	5	3	5	2	2	L	
93	50	5	4	5	3	3	L	

Testbeispiel 3

Kontrolleinfluss auf Unkräuter im Hochlandfeld bei der Prämergenzstufe:

Polyäthylenbehälter, 10 cm × 20 cm × 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.	Verbundene Menge an ak- tivem Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Prämergenzbehandlung						
		Hafer	Scheunen- hofgras	großes Finger- kraut	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras
1	50	3	3	5	5	5	5	5
2	50	4	5	5	5	5	5	5
3	50	3	4	5	5	5	5	5
4	50	4	4	5	5	5	5	5
5	50	2	4	4	5	4	5	5
6	50	3	3	5	5	2	4	5
7	50	3	5	5	5	5	5	5
8	50	3	3	5	5	3	5	5
9	50	3	3	4	5	3	5	5
10	50	3	3	4	5	3	5	5
11	50	5	5	5	5	5	5	5
13	50	3	4	5	5	5	5	5
14	50	4	4	5	5	5	5	5

Fortsetzung Tabelle IV

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tivem Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Präemergenbehandlung							
		Hafer	Scheunen- hofgras	großes Finger- kraut	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	
15	50	3	4	5	5	5	5	5	5
16	50	3	5	5	5	5	5	5	5
17	50	2	3	5	5	5	5	5	4
18	50	2	2	4	5	4	5	4	5
19	50	3	5	5	5	5	5	5	5
20	50	3	3	5	5	5	5	5	5
21	50	2	2	4	5	4	5	4	5
22	50	2	5	5	5	5	5	5	5
24	50	5	5	5	5	5	5	5	5
25	25	3	5	5	5	5	5	5	5
26	50	5	5	5	5	5	5	5	5
27	50	5	5	5	5	5	5	5	5
28	50	4	4	5	5	5	5	5	5
29	50	2	5	5	5	5	5	5	5
30	50	2	2	2	5	5	5	4	5
31	50	2	2	3	5	5	5	4	5

Fortsetzung Tabelle IV

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tivism Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Prämergenzbehandlung							
		Hafer	Scheunen- hofgras	großes Finger- kraut	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	
32	50	2	2	5	5	4	5	5	
33	50	4	4	5	5	5	5	5	
34	50	3	3	5	5	2	5	5	
36	50	2	2	5	5	2	5	5	
37	50	2	2	5	4	2	5	5	
38	50	5	5	5	5	5	5	5	
40	50	3	5	5	5	5	5	5	
41	50	4	5	5	5	5	5	5	
42	50	3	4	5	5	5	5	5	
43	50	5	5	5	5	5	5	5	
44	50	2	5	5	5	5	5	5	
46	50	5	5	5	5	5	5	5	
47	50	3	5	5	5	3	5	5	
48	50	2	4	5	5	2	5	5	
49	50	2	5	5	5	5	5	5	
50	50	5	5	5	5	5	5	5	

Fortsetzung Tabelle IV

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tiven Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Präemergenzbehandlung							
		Hafer	Scheunen- hofgras	großes Finger- kraut	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	
51	50	4	5	5	5	5	5	5	5
52	50	3	4	5	5	5	5	5	5
53	50	2	4	5	5	5	5	5	5
54	50	2	4	5	5	5	5	4	5
55	50	2	2	5	5	4	5	5	5
56	50	2	2	5	5	2	5	2	5
57	50	2	2	2	5	2	5	2	5
62	50	2	2	5	5	5	5	4	5
63	50	2	4	5	5	5	5	5	5
64	50	2	3	5	5	5	5	4	5
65	50	2	3	5	5	5	5	5	5
67	50	2	5	5	4	3	5	5	5
68	50	3	5	5	5	5	5	5	5
69	50	2	4	5	4	5	5	5	5
70	50	5	5	5	5	5	5	5	5
71	50	2	3	4	5	2	5	4	2

Fortsetzung Tabelle IV

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tiven Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Präemergenbehandlung							
		Hafer	Scheunen- hofgras	großes Finger- kraut	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	
72	50	3	5	5	5	5	5	5	5
73	50	2	5	5	5	2	5	5	5
74	50	2	4	5	5	2	5	4	5
75	50	2	3	5	4	2	5	5	5
76	50	4	5	5	5	5	5	5	5
77	50	4	5	5	5	5	5	5	5
78	50	3	3	5	5	5	5	5	5
79	50	4	5	5	5	5	5	5	5
80	50	4	5	5	5	5	5	5	5
81	50	2	4	5	5	5	5	5	5
82	50	5	5	5	5	5	5	5	5
83	50	4	5	5	5	5	5	5	5
84	50	2	4	5	5	5	5	5	5
85	50	3	4	5	5	5	5	5	5
86	50	3	4	5	5	5	5	5	5
87	50	2	5	5	5	5	5	4	5

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tivem Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Präemergenzbehandlung						
		Hafer	Scheunen- hofgras	großes Finger- kraut	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras
88	50	4	5	5	5	5	5	5
89	50	4	4	5	5	5	5	5
90	50	5	5	5	5	5	5	5
91	50	5	5	5	5	5	5	5
92	50	4	5	5	5	5	5	5
93	50	5	5	5	5	5	5	5

Testbeispiel 4

Kontrollwirkung auf Unkräuter in Hochlandfeldern bei der Postemergenzstufe:

Polyäthylbehälter, 10 cm × 20 cm × 5 cm (Tiefe), werden mit Boden gefüllt und mit den unten angegebenen Unkräutern und Sojabohnensamen 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

Hafer
grosse Fingerhirse
Fuchsschwanz
Beifuß
Gishi-gishi
Schirmriedgras
Sojabohne

Blattalter der Pflanzenprobe

2
2
1
1
2
1
erstes doppeltes 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

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tivem Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Postemergenzbehandlung							chemische Beschädi- gung
		Hafer	große Fin- gerhirse	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	Sojabohnen	
1	50	3	2	5	2	4	2		L
2	50	3	3	5	4	2	4		L
3	50	4	2	5	4	5	5		L
4	50	4	4	5	3	5	5		L
5	50	3	4	5	2	4	5		L
7	50	4	3	5	2	4	5		N
8	50	3	2	3	2	2	3		N
9	50	3	4	5	2	3	2		N
10	50	3	4	5	2	3	2		N
11	50	3	3	3	2	3	2		N
13	50	2	2	5	3	3	2		N
14	50	4	4	5	2	5	5		L
15	50	4	3	5	4	5	5		L
16	50	4	4	5	2	5	5		L
17	50	3	2	4	3	3	5		L
19	50	5	3	3	2	4	4		N

Fortsetzung Tabelle V

Verbin- dung Nr.	zugebene Menge an ak- tivism Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Postemergenzbehandlung							Chemische Beschädi- gung
		Hafer	große Fin- gerhirse	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	Sojabohnen	
21	50	4	3	5	3	3	5	5	N
22	50	2	2	4	5	5	5	5	N
23	50	2	2	5	2	2	2	2	N
24	50	4	4	5	5	5	5	5	L
25	25	5	5	5	5	5	5	5	L
26	50	2	5	5	5	5	5	5	L
27	50	5	5	5	5	5	5	5	L
28	50	4	4	5	5	5	5	5	L
29	50	3	2	5	5	5	5	5	N
30	50	3	2	5	2	2	2	2	N
31	50	2	2	5	2	2	2	2	N
32	50	2	4	5	5	5	5	5	N
33	50	4	4	5	5	5	5	5	L
34	50	4	3	5	4	4	4	2	L
36	50	2	3	4	5	5	2	2	L
37	50	2	3	5	5	5	3	5	N

Fortsetzung Tabelle V

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tivem Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Postemergenzbehandlung							chemische Beschädi- gung
		Hafer	große Fin- gerhirse	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	Sojabohnen	
38	50	3	2	5	5	5	5	5	N
40	50	5	3	4	5	5	5	5	L
41	50	3	3	5	5	5	5	5	L
42	50	4	5	5	3	5	5	5	L
43	50	4	3	5	4	5	5	5	L
44	50	3	2	4	3	5	5	5	L
46	50	4	4	5	4	5	5	5	L
47	50	3	3	3	2	4	5	5	N
49	50	2	2	5	5	5	5	5	N
50	50	5	4	5	5	5	5	2	N
51	50	5	2	5	5	5	5	5	L
52	50	5	2	5	4	5	5	5	N
53	50	4	2	5	4	5	5	5	L
54	50	4	2	5	5	5	5	5	N
55	50	4	2	5	5	5	5	5	N
56	50	5	2	5	4	5	5	5	N

Fortsetzung Tabelle V

Verbin- dung Nr.	zugegebene Menge an ak- tivem Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Postemergenzbehandlung							chemische Beschädi- gung
		Hafer	große Fin- gerhirse	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	Sojabohnen	
57	50	2	2	5	4	3	5	N	
58	50	2	2	5	2	2	2	N	
62	50	4	3	5	4	4	5	N	
63	50	5	2	5	5	4	5	N	
64	50	5	3	5	4	4	5	N	
65	50	4	2	5	5	4	5	N	
67	50	2	2	5	2	5	4	L	
68	50	2	2	5	2	5	4	L	
69	50	2	4	5	2	5	5	L	
70	50	3	2	5	3	5	5	L	
72	50	5	4	5	2	5	5	L	
73	50	2	2	5	2	5	5	N	
74	50	2	2	5	2	2	5	N	
75	50	2	2	5	2	5	2	N	
76	50	4	5	5	5	5	5	L	
77	50	5	5	5	5	5	5	L	

Fortsetzung Tabelle V

Verbin- dung Nr.	Menge an ak- tivem Be- standteil (g/a)	Einfluß auf die Postemergenzbehandlung							chemische Beschädi- gung
		Hafer	große Fin- gerhirse	Fuchs- schwanz	Beifuß	Gishi- gishi	Schirm- riedgras	Sojabohnen	
78	50	3	3	5	3	3	5	L	
79	50	5	5	5	5	5	5	L	
80	50	5	5	5	5	5	5	L	
81	50	4	5	5	5	5	5	L	
82	50	5	5	5	5	5	5	L	
83	50	5	4	4	4	4	4	L	
84	50	4	3	3	2	4	5	L	
85	50	4	4	3	2	4	5	L	
86	50	3	3	2	2	4	5	N	
87	50	3	3	2	2	2	5	L	
88	50	4	4	5	5	4	5	L	
89	50	4	4	4	2	3	5	L	
90	50	5	4	5	4	5	5	L	
91	50	5	4	5	5	5	5	L	
92	50	4	4	5	3	5	5	L	
93	50	5	4	5	5	5	5	L	

Beispiel 1

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

Verbindung Nr. 43	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. 69	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. 92	50 Teile
Xylol	40 Teile
Gemisch aus Polyoxyäthylennonylphenyläther und Calciumalkylbenzolsulfonat	10 Teile

Syntheseverfahrensbeispiel 1

Synthese von Äthoxymethylenurethan:

In 40 ml Toluol löst man 44,4 g (0,3 Mol) Äthylorthoforniat und, während man die Temperatur bei 110 bis 120 °C hält, werden 18 g (0,2 ml) Urethan und 200 ml eines Gemisches aus Schwefelsäure mit Toluol etwa 2 h zugegeben. Während dieser Zeit wird das gebildete Äthanol aus dem Reaktor abdestilliert. Nachdem das Zutropfen beendet ist, wird das Toluol durch Destillation entfernt. Das gewünschte Produkt (9,5 g) wird durch Destillation des Rückstands erhalten. Kp 72,4 °C (15 mm Hg), Ausbeute 38,8%.

Syntheseverfahrensbeispiel 2

Synthese von 1-(Äthylthio)-isobutylidenurethan:

In 150 ml Äthyläther löst man 34,5 g (0,5 mol) Isobutyronitril und 31 g (0,5 mol) Äthylmercaptan und leitet bei einer Temperatur nicht über 0 °C 20,1 g (0,55 Mol) trockenen Chlorwasserstoff ein.

Das Reaktionsgemisch wird 5 Tage bei einer Temperatur nicht über 0 °C stehen gelassen und anschliessend werden 300 ml n-Hexan zugegeben. Das sich als ölige Schicht abtrennende ölige Material wird gesammelt und dann wird Eis zugegeben und bei einer Temperatur nicht über 0 °C mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das gebildete Öl wird mit Diäthyläther extrahiert, getrocknet und zur Entfernung des Äthers destilliert. Man erhält 41,7 g einer öligen Substanz. Sie wird in 300 ml Benzol gelöst, mit 27,2 g Pyridin vermischt und unter Köhlen des Gemisches auf eine Temperatur nicht über 0 °C werden 35 g Äthylchlorcarbonat zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei einer Temperatur nicht über 5 °C wird unlösliches Material abfiltriert und zur Entfernung des Benzols wird destilliert. Die Destillation des Rückstands bei verringertem Druck ergibt 34,5 g des gewünschten Produkts. Kp 87 bis 90 °C (3 mm Hg), Ausbeute 34,0%.

Auf ähnliche Weise wird 1-(Äthylthio)-äthylidenurethan aus Acetonitril, Äthylmercaptan und Äthylchlorcarbonat erhalten. Kp 80 bis 82 °C (3 mm Hg), Ausbeute 40,0%.

Syntheseverfahrensbeispiel 3

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on:

In 70 ml Xylol erhitzt man 7,38 g (0,031 ml) 2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenylhydrazin und 5,5 g (0,031 Mol) 1-(Äthylthio)-äthylidenurethan während 30 min auf 80 bis 90 °C. Dann wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und 3,17 g (0,031 Mol) Triäthylamin werden zugegeben. Man erhitzt 2 h am Rückfluss.

Anschliessend extrahiert man dreimal mit je 50 ml einer 10%igen wässrigen Natriumhydroxidlösung. Die wässrige Schicht wird gesammelt, mit Diäthyläther gewaschen und mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert. Die entstehenden Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 8,8 g des gewünschten Produkts. Fp 165,7 °C, Ausbeute 92,6%.

Syntheseverfahrensbeispiel 4

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on:

In 300 ml Benzol suspendiert man 9 g (0,03 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on und 9 g Triäthylbenzylammoniumchlorid. 40 ml einer wässrigen Lösung, die 9 g Natriumhydroxid enthält, werden zugegeben. Nachdem man 30 min gerührt hat, werden 4 g (0,033 Mol) Allylbromid zugegeben und nach 2 h Erhitzen am Rückfluss unter Rühren wird die Benzolschicht abgetrennt, nacheinander mit Wasser, verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser gewaschen, getrocknet, zur Entfernung des Benzols destilliert und weiterhin durch trockene Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält 9,4 g des gewünschten Produkts. n_D^{25} 1,5573, Ausbeute 91,4%.

Syntheseverfahrensbeispiel 5

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-tert.-butyl-4-methyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on:

In 30 ml Tetrahydrofuran löst man 2,35 g (0,01 Mol) 2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenylhydrazin und 1,1 g (0,011 Mol) Triäthylamin und tropft bei einer Temperatur nicht über 10 °C 1,2 g (0,01 Mol) Pivaloylchlorid zu. Nachdem man 30 min gerührt hat, werden die gebildeten Salze abfiltriert und das Filtrat wird unter Bildung von Kristallen konzentriert. Die Kristalle werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und 1 g Methylisocyanat und 2 oder 3 Tropfen Triäthylamin werden zugegeben. Das Gemisch wird 40 h am Rückfluss erhitzt und dann gibt man zu dem öligen Material, das man durch Abdestillieren von Tetrahydrofuran erhält, 70 ml 5%iges wässriges Kaliumhydroxid hinzu. Das Gemisch wird 30 min am Rückfluss erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschliessend mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt wird getrocknet, vom Äther durch Destillation befreit und weiter durch trockene Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält 0,34 g des gewünschten Produkts. Fp 112,5 °C, Ausbeute 9,5%.

Syntheseverfahrensbeispiel 6

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on:

Das Gemisch aus 3,0 g (0,0087 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on, 10 ml 47%iger Bromwasserstoffsäure und 50 ml Essigsäure wird 5 h am Rückfluss erhitzt. Wasser (200 ml) wird zugegeben und dann wird mit 50 ml Äthylacetat dreimal extrahiert. Die Äthylacetatschicht wird zweimal mit 50 ml einer 10%igen wässrigen kaustischen Sodalösung extrahiert. Die Wasserschicht wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Produkt wird mit Äthylacetat extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Äthylacetat

durch Destillation befreit. Man erhält 2,6 g des gewünschten Produkts. Fp 138,8 °C Ausbeute 100%.

Syntheseverfahrensbeispiel 7

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-*sek.*-butoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on:

In 20 ml Benzol suspendiert man 0,6 g (0,001 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on und 0,6 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und dann gibt man 2 ml einer wässrigen Lösung, die 0,6 g Natriumhydroxid enthält, hinzu. Nach 30-minütigem Rühren bei Zimmertemperatur wird 1 g *sek.*-Butylbromid zugegeben und das Gemisch wird unter Rühren 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden 50 ml Wasser zugegeben und die Benzolschicht wird abgezogen, nacheinander mit Wasser, verdünnter Chlorwasserstoffsäure und erneut mit Wasser gewaschen, sodann getrocknet, vom Benzol durch Destillation befreit und durch trockene Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält 0,5 g des gewünschten Produkts. n_D^{24} 1,5552, Ausbeute 71,4%.

Syntheseverfahrensbeispiel 8

Synthese von 1-[2,4-Dichlor-5-(1-äthoxycarbonyläthoxy)-phenyl]-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on.

Das Gemisch aus 0,5 g (0,00166 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on, 0,31 g (0,0017 Mol) Äthyl-2-brompropionat und 1 g Kaliumcarbonat wird in 10 ml Dimethylsulfoxid bei 100 bis 110 °C während 3 h erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden 50 ml Wasser zugegeben und das Produkt wird mit Diäthyläther extrahiert. Der Ätherextrakt wird gewaschen, getrocknet, vom Äther durch Destillation befreit und durch trockene Säulenchromatographie gereinigt. Man erhält 0,4 g des gewünschten Produkts. n_D^{22} 1,5459, Ausbeute 60,6%.

Syntheseverfahrensbeispiel 9

Synthese von 1-(2,4-Dichlor-5-äthoxymethoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on:

In 50 ml Benzol löst man 3,0 g (0,0087 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on und 2,2 g Triäthylamin, 0,94 g (0,0098 Mol) Chlormethyläthyläther werden bei Zimmertemperatur nicht über 10 °C hinzugetropft. Nach 1-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wird Wasser zugegeben und die Benzolschicht wird abgezogen, getrocknet, vom Benzol durch Destillation befreit. Man erhält 3,1 g des gewünschten Produkts. n_D^{21} 1,5596, Ausbeute 86,4%.

Syntheseverfahrensbeispiel 10

Synthese von 1-[2,4-Dichlor-5-(2-äthoxyäthoxy)-phenyl]-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on:

Das Gemisch aus 0,5 g (0,0015 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-on, 1 g Kaliumfluorid und 30 ml Dimethylformamid wird bei Zimmertemperatur 30 min gerührt und 1 g (0,0091 Mol) 2-Chlor-äthyläthyläther wird zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren bei 120 °C 4 h erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Wasser wird zugegeben und das entstehende ölige Material wird mit Diäthyläther extrahiert. Der Extrakt wird nacheinander mit einer Alkalilösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Äther durch Destillation befreit. Das verbleibende ölige Material wird durch trockene Säulenchromatographie auf Silicagel unter Verwendung eines gemischten Lösungsmittels von Äthylacetat und n-Hexan (1:1) gereinigt. Man erhält 0,43 g des gewünschten Produkts. n_D^{21} 1,5579, Ausbeute 70,5%.