



## Ausschlusspatent

ISSN 0433-6461

(11)

0152 712

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) A 01 N 43/64

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1)	AP A 01 N/ 223 482	(22)	25.08.80	(44)	09.12.81
1)	108509/79;53206/80	(32)	25.08.79;22.04.80	(33)	JP;JP

- 1) NIHON NOHYAKU CO., LTD., TOKYO;JP;
- 2) KAJIOKA, MITSURI,CHEM.;KURONO, HITOSHI;OKAWA, KATSUMASA;HARADA, TATSUO;JP;
- 3) NIHON NOHYAKU CO., LTD., TOKYO;JP;
- 4) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020.BERLIN, WALLSTR. 23/24

## 4) HERBIZIDES MITTEL

7) Die Erfindung betrifft neue  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate mit herbizider Aktivitaet, die durch die Formel argestellt werden, worin R<sup>1</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet, R<sup>2</sup> ein Wasserstoffatom,eine 1-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe bedeutet und X eine Hydroxygruppe,eine 1-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyloxygruppe, eine Alkyloxyalkyloxygruppe,wovon zwei Alkylgruppen gleich der unterschiedlich voneinander sein koennen und jede Alkylgruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist,eine 2-C<sub>4</sub>-Alkenyloxygruppe oder eine Alkyloxycarbonylalkyloxygruppe,wovon die beiden Alkylgruppen gleich oder nterschiedlich sein koennen und jede Alkylgruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe ist, bedeutet. - Formel -

Herbizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft herbizide Mittel mit einem Gehalt an  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivaten für die Unkrautbekämpfung, beispielsweise in Reisfeldern und auf Hochlandfeldern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind neu und werden in der Literatur noch nicht beschrieben.

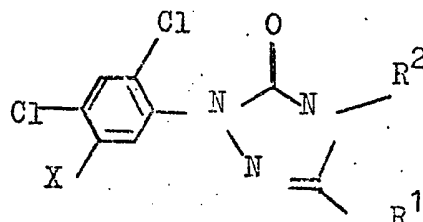
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit sehr guter herbizider Wirkung, die für die Bekämpfung von jährlichen und winterharten Unkräutern, beispielsweise in Reisfeldern, Hochlandfeldern und Obstgärten geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften, die als Wirkstoff in herbiziden Mitteln geeignet sind, aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen herbiziden Mitteln  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate eingesetzt, die durch die Formel:



(I)

2  
- A -

58 041/11

223482

dargestellt werden, 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, bei der die beiden 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, bei der die beiden Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe ist, bedeutet.

In der obigen Formel I sind die  $C_1-C_4$ -Alkylgruppen von  $R^1$  oder von X die gleiche Gruppe in der Alkyloxyalkyloxygruppe von X und die gleiche Gruppe in der Alkyloxycarbonylalkyloxygruppe von X, beispielsweise Methyl-, Äthyl-, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl- und tert.-Butylgruppen.

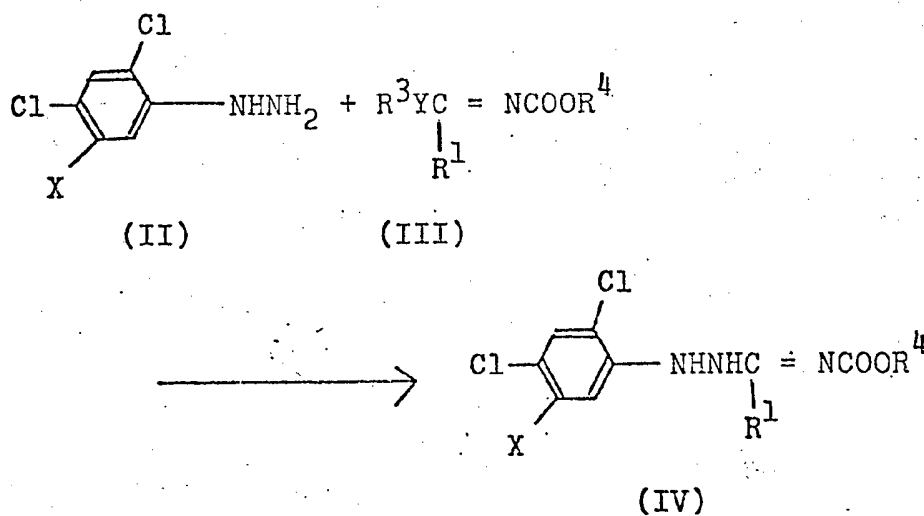
Die C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe von R<sup>2</sup> und die gleiche Gruppe in Alkyloxy von X ist beispielsweise eine Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl- oder n-Hexylgruppe.

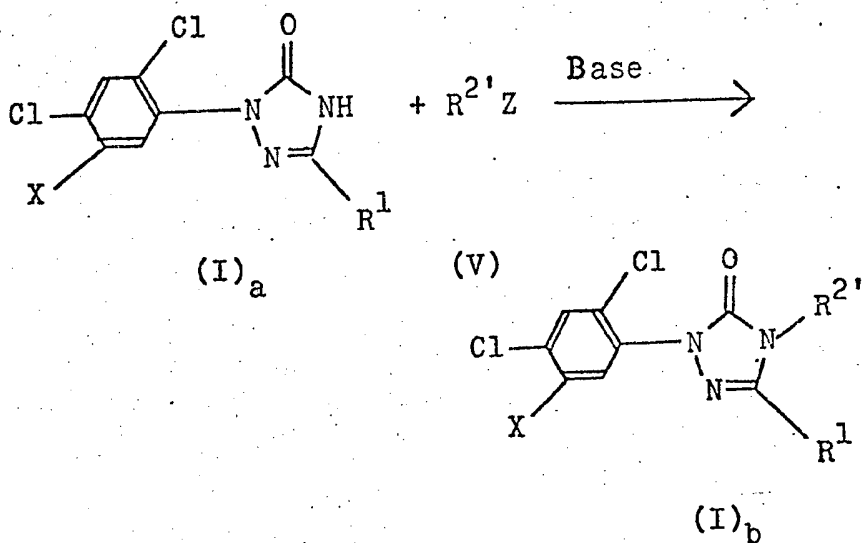
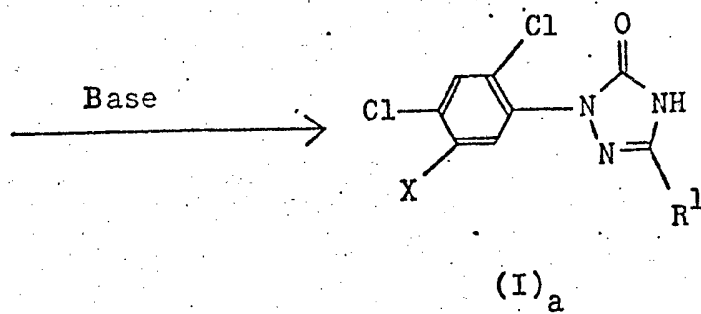
Die C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe von R<sup>2</sup> und die gleiche Gruppe in der Alkenyloxygruppe von X ist beispielsweise eine 3-Butenyl-, 2-Butenyl-, 2-Methylallyl- oder Allylgruppe.

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 R<sup>1</sup> und X die gleiche Bedeutung wie oben gegeben, besitzen, R<sup>2'</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe bedeutet, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> 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)<sub>a</sub>, 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)<sub>b</sub>, eine Verbindung, die durch die Formel I dargestellt wird, kann durch Umsetzung der Verbindung (I)<sub>a</sub> mit einer Verbindung V in Anwesenheit einer Base hergestellt werden.

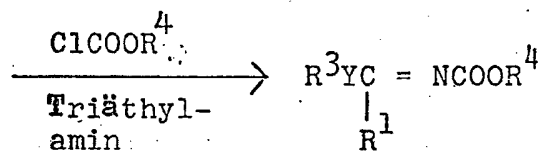
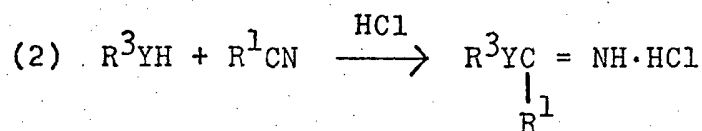
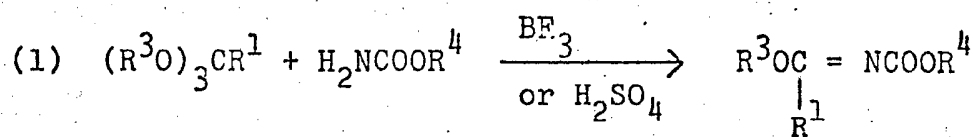
Als inerte Lösungsmittel kann man irgendein Lösungsmittel verwenden, das diese Art der Reaktion nicht wesentlich stört. Beispielsweise ist es möglich, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol, Äther, wie Äthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol 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)<sub>a</sub> kann ebenfalls eine Zweiphasen-Reaktion zwischen einer wäßrigen Lösungsschicht, die eine Base, wie kaustisches Soda, enthält, und einer organischen Lösungsmittelschicht

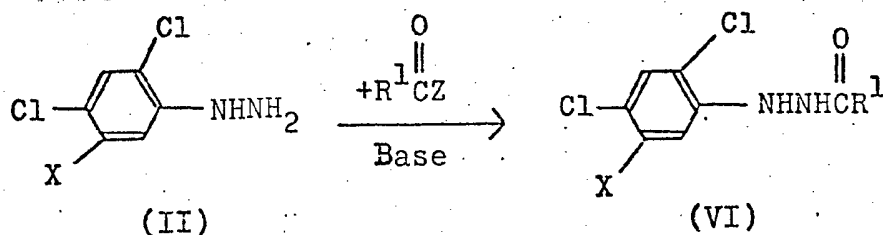
in Anwesenheit eines Phasenübertragungskatalysators, wie Triäthylbenzylammoniumchlorid, durchgeführt werden, wobei Verbindungen der Formel (I)<sub>b</sub> in guten Ausbeuten synthetisiert werden können.

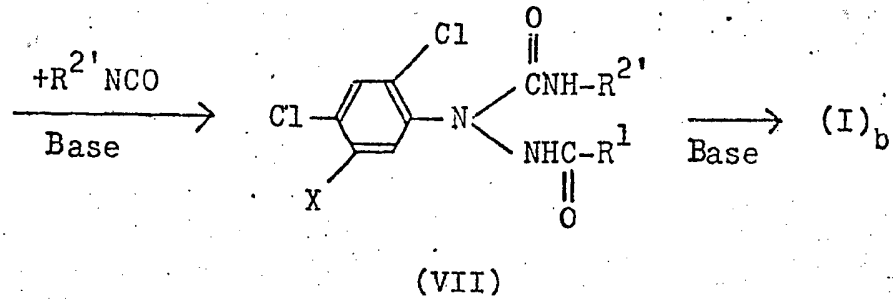
Eine Verbindung III kann beispielsweise durch Umsetzungen erhalten werden, die durch die folgenden Gleichungen dargestellt werden:



(worin R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und Y die gleiche Bedeutung, wie oben gegeben, besitzen).

Verfahren B:





(worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^{2'}$ , X und Z die gleichen Bedeutungen, wie oben gegeben, besitzen).

Das heißt, eine Verbindung der Formel  $(\text{I})_b$  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 Carbamoylgruppe 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  $\text{R}^{2'}\text{NH}_2$  hergestellt werden, worin  $\text{R}^{2'}$  die oben gegebene Definition besitzt.

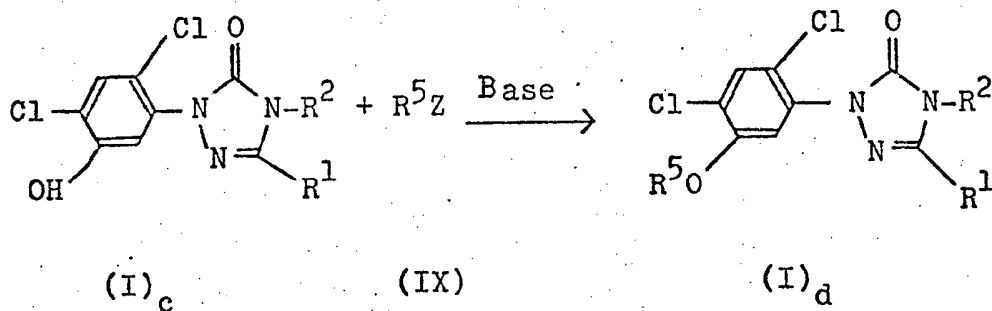
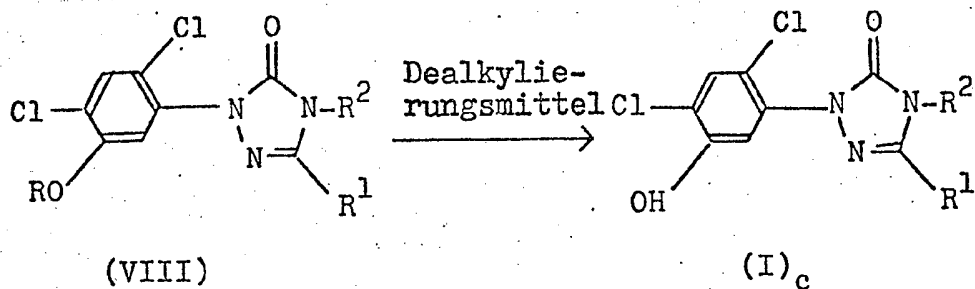
Bei diesem Verfahren kann die nächste Reaktion mit oder ohne Isolierung der Verbindung VI oder VII durchgeführt werden.

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)<sub>b</sub> aus einer Verbindung VII verwendet, sind kaustisches Soda bzw. Natriumhydroxid, kaustische Pottasche bzw. Kaliumhydroxid und Alkalimetallalkoholate, wie Natrium- und Kaliumalkoholate, besonders bevorzugt.

Verfahren C:



(worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z die gleiche Bedeutung, wie oben gegeben, besitzen, R<sup>5</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine Alkyloxyalkylgruppe, worin die beiden Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-

Alkylgruppe ist, eine  $C_2-C_4$ -Alkenylgruppe oder eine Alkyl-carbonylalkylgruppe 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmelzpunkt (°C) oder Erreichungsindex
1	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 170.4
2	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 132.2
3	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5579
4	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5722
5	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Fp 93.3
6	CH <sub>3</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Fp 192.0
7	CH <sub>3</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 137.0
8	CH <sub>3</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 166.8

- 12  
14 - 223482

Fortsetzung Tabelle I

- 12  
15 -

223482

9	CH <sub>3</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	Fp 86.0
10	CH <sub>3</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Fp 47.9
11	CH <sub>3</sub> O	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 152.1
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	Fp 226.3
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 133.2
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 66.6
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5533
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	Fp 71.7
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.5500
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Fp 141.4

Fortsetzung Tabelle I

19	$C_2H_5O$	$1-C_3H_7$	$CH_3$	Fp 121.4
20	$C_2H_5O$	$1-C_3H_7$	$C_2H_5$	Fp 110.0
21	$C_2H_5O$	$1-C_3H_7$	$CH_2=CH-CH_2$	Fp 77.8
22	$C_2H_5O$	$t-C_4H_9$	$CH_3$	Fp 104.7
23	$1-C_3H_7O$	$CH_3$	H	Fp 165.7
24	$1-C_3H_7O$	$CH_3$	$CH_3$	Fp 115.4
25	$1-C_3H_7O$	$CH_3$	$C_2H_5$	Fp 68.1
26	$1-C_3H_7O$	$CH_3$	$1-C_3H_7$	$n_D^{25}$ 1.5418
27	$1-C_3H_7O$	$CH_3$	$CH_2=CH-CH_2$	$n_D^{25}$ 1.5573
28	$1-C_3H_7O$	$CH_3$	$n-C_4H_9$	$n_D^{25}$ 1.5432

Fortsetzung Tabelle I

29	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5428
30	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5422
31	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5395
32	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Fp 115.6
33	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 104.5
34	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 133.0
35	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Fp 143.5
36	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	Fp 77.8
37	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n <sub>D</sub> <sup>18</sup> 1.5374
38	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 112.5

Fortsetzung Tabelle I

39	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	H	Fp 189.3
40	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$n_D^{20}$ 1.5745
41	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$n_D^{20}$ 1.5663
42	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	Fp 72.2
43	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n_D^{20}$ 1.5730
44	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$n-\text{C}_4\text{H}_9$	$n_D^{20}$ 1.5597
45	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	H	Fp 123.5
46	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	Fp 76.4
47	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_2\text{H}_5$	Fp 90.7
48	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	Fp 59.0



Fortsetzung Tabelle I

- 16 - 223482

49	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 91.4
50	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>22</sup> n <sub>D</sub> 1.5522
51	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	<sup>24</sup> n <sub>D</sub> 1.5552
52	1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	<sup>24</sup> n <sub>D</sub> 1.5528
53	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 67.1
54	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	<sup>22</sup> n <sub>D</sub> 1.5536
55	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>22</sup> n <sub>D</sub> 1.5455
56	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	<sup>22</sup> n <sub>D</sub> 1.5497
57	OH	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 181.3
58	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	Fp 138.8

Fortsetzung Tabelle I

59	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 204.3
60	OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Fp 146.6
61	OH	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 170.4
62	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCH-O   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5451
63	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCOCHO   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>22</sup> 1.5459
64	CH <sub>3</sub> OCOCHO   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5508
65	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCOCHO   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5389

Fortsetzung Tabelle I

18  
21 223482

66	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Fp 222.2
67	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 162.9
68	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 146.6
69	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n <sub>D</sub> <sup>25</sup> 1.5598
70	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	Fp 89.4
71	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Fp 221.0
72	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 92.9
73	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Fp 133.5
74	CH <sub>3</sub>	1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	Fp 54.5
75	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Fp 82.0

Fortsetzung Tabelle I

76	$C_2H_5OCH_2O$	$CH_3$	$CH_2=CH-CH_2$	$n_D^{21}$ 1.5596
77	$1-C_3H_7OCH_2O$	$CH_3$	$CH_2=CH-CH_2$	$n_D^{21}$ 1.5514
78	$n-C_4H_9OCH_2O$	$CH_3$	$CH_2=CH-CH_2$	$n_D^{21}$ 1.5498
79	$CH_3OCH_2CH_2O$	$CH_3$	$CH_2=CH-CH_2$	$n_D^{21}$ 1.5610
80	$C_2H_5OCH_2CH_2O$	$CH_3$	$CH_2=CH-CH_2$	$n_D^{21}$ 1.5579
81	$1-C_3H_7OCH_2CH_2O$	$CH_3$	$CH_2=CH-CH_2$	$n_D^{21}$ 1.5487
82	$CH_3OCH_2O$	$CH_3$	$C_2H_5$	$n_D^{26}$ 1.5589
83	$CH_3OCH_2O$	$CH_3$	$CH_3$	Fp 87.7
84	$n-C_4H_9OCH_2O$	$CH_3$	$CH_3$	$n_D^{25}$ 1.5496
85	$n-C_3H_7OCH_2O$	$CH_3$	$CH_3$	$n_D^{25}$ 1.5511

19  
22

223482

Fortsetzung Tabelle I

86	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Fp 123.3
87	$1-\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	Fp 106.9
88	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$n-\text{C}_4\text{H}_9$	$n_D^{25}$ 1.5492
89	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$n-\text{C}_4\text{H}_9$	$n_D^{25}$ 1.5410
90	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	Fp 104.7
91	$1-\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{O}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	Fp 65.6
92	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	$n_D^{25}$ 1.5516
93	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$	$n_D^{24}$ 1.5630
94	$\text{OH}$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{H}$	Fp 275.1
95	$\text{OH}$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$1-\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{H}$	Fp 289.9

Diese  $\Delta^2$ -1,2,4-Triazolin-5-on-Derivate können jährliche und winterharte Unkräuter, die in Reisfeldern, Hochlandfeldern, Obstgärten und Sumpfgebieten 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 Sumpfgebieten und Gräben wächst), Binsen (*Scirpus juncooides* Roxb. var. *hotarui* Ohwi., ein jährliches riedgrasähnliches Unkraut, das in Reisfeldern, Sumpfgebieten 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 Amarantha-

ceae-Familie, das in Hochlandfeldern, ödem Land und an Stra-  
Benrändern wächst), kontrollieren.

Da die durch die Formel I dargestellten Verbindungen eine  
ausgezeichnete Kontrollwirkung gegenüber Unkräutern in den  
Voremergenz- und Anfangsemergenzzstufen zeigen, können ih-  
re charakteristischen physiologischen Aktivitäten wirksamer  
manifestiert werden, indem man die Felder mit diesen Verbin-  
dungen vor dem Pflanzen nützlicher Pflanzen, nach dem Pflan-  
zen 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, be-  
handelt. 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 allge-  
meiner Unkräuter, die beispielsweise in gereiften Feldern,  
zeitweise nicht-bepflanzten Feldern, Gräben, zwischen Reis-  
feldern, landwirtschaftlichen Wegen, Wasserwegen,  
Weiden, Friedhöfen, Parks, Straßen, Spielgärten, nicht-bewohnte Flächen und Gebäude,  
wiedergewonnenem Land, Eisenbahn und Wäldern wachsen, ver-  
wendet werden. Die herbizide Behandlung solcher Flächen er-  
folgt auf die wirksamste und wirtschaftlichste Art, doch  
sie hängt nicht notwendigerweise von der Emergenz der Un-  
kräuter ab.

Für die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als  
Herbizide werden sie im allgemeinen entsprechend üblicher  
Verfahren zubereitet, indem man landwirtschaftliche Chemi-  
kalien in einer für die Verwendung geeigneten Form verar-  
beitet. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden mit ge-

eigneten 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 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 Kieselerde, Siliciumdioxidsand, Glimmer und weißer Kohlenstoff (hochdispergierte 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 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 Alkylnaphthaline), 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 Polyoxyäthylenalkylaryläther, Polyoxyäthylenalkyläther, Polyoxyäthylenhöhere 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 Inhibierung 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 erfindungsgemäßem 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 erfindungsgemäßen 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 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 Anfangsemergenzstufenbehandlung 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-methyl-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 Chlomethoxynic (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], Benthocarb [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-diisopropyl-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.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert werden. 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 Un- krautwachstums (%)
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 Be- standteil (g/a)	Wirkung der Präemergenzbehandlung					
		Scheunen- hofgras	Mono - choria	Schirm- pflanze	Hotarui	Pfeilkraut bzw. Pfeil- kopf	
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	

Fortsetzung Tabelle II

14	50	5	5	5	5	5	4	5
15	50	5	5	5	5	5	4	5
16	50	5	5	5	5	5	5	5
17	50	5	5	5	5	5	4	5
18	50	3	5	5	5	5	3	3
19	50	5	5	5	5	5	5	5
20	50	5	5	5	5	5	5	5
21	50	5	5	5	5	5	3	5
22	50	5	5	5	5	5	5	5
24	50	5	5	5	5	5	5	5
25	50	5	5	5	5	5	5	5
26	50	5	5	5	5	5	5	5
27	50	5	5	5	5	5	5	5
28	50	5	5	5	5	5	4	5
32	50	5	5	5	5	5	4	5
33	50	5	5	5	5	5	5	5

- 30 -

223 482

Fortsetzung Tabelle II

34	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
35	50	2	4	5	5	5	5	3	5	2
36	50	5	5	5	5	5	5	4	4	4
37	50	5	5	5	5	5	5	4	4	5
38	50	5	5	5	5	5	5	4	4	5
39	50	2	4	5	5	5	5	2	2	2
40	50	5	5	5	5	5	5	4	4	5
41	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
42	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
43	50	5	5	5	5	5	5	4	4	5
44	50	5	5	5	5	5	5	4	4	5
45	50	4	5	5	5	5	5	2	2	3
46	50	5	5	5	5	5	5	4	4	5
47	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
48	50	5	5	5	5	5	5	3	3	5
50	50	5	5	5	5	5	5	4	4	3

- 31  
34 -

223482



Fortsetzung Tabelle II

51	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
52	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
53	50	5	5	5	5	5	5	3	3	3
54	50	5	5	5	5	5	5	5	2	2
55	50	5	5	5	5	5	5	4	2	2
56	50	5	5	5	5	5	5	3	2	2
57	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
62	50	3	5	5	5	5	5	3	5	5
63	50	5	5	5	5	5	5	4	5	5
64	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
65	50	5	5	5	5	5	5	4	5	5
67	50	5	5	5	5	5	5	3	2	2
68	50	5	5	5	5	5	5	4	5	5
69	50	5	5	5	5	5	5	4	5	5
70	50	5	5	5	5	5	5	4	5	5
71	50	3	5	5	5	5	5	2	2	2

32  
35

223482

Fortsetzung Tabelle II

72	50	5	5	5	5	5	4	5
73	50	5	5	5	5	5	4	3
74	50	3	5	5	5	5	2	2
75	50	5	5	5	5	5	4	5
76	50	5	5	5	5	5	5	5
77	50	5	5	5	5	5	4	5
78	50	5	5	5	5	5	4	4
79	50	5	5	5	5	5	5	5
80	50	5	5	5	5	5	4	5
81	50	5	5	5	5	5	5	4
82	50	5	5	5	5	5	5	5
83	50	5	5	5	5	5	5	5
84	50	5	5	5	5	5	4	4
85	50	4	5	5	5	5	3	2
86	50	4	4	4	5	5	2	2
87	50	4	4	4	5	5	2	2

33  
36

223482

Fortsetzung Tabelle II

88	50	5	5	5	5	5	5	5
89	50	4	5	5	5	4	4	4
90	50	5	5	5	5	5	5	5
91	50	5	5	4	5	5	5	5
92	50	5	5	5	5	5	5	5
93	50	5	5	5	5	5	5	5

Testbeispiel 2

Kontrollwirkung auf Reisfeldunkräuter bei der Postemergenzstufe:

Töpfe (1/10000 a) werden mit Boden zur Simulation eines Reisfeldes gefüllt und mit schädlichen Unkräutern des folgenden Blattalters bepflanzt. Zusätzlich werden junge Stecklinge von Reispflanzen (cultivar "Niphonbare") 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
Schirmpflanze (umbrella plant)	1 bis 2
Hotarui	2 bis 3
Pfeilkraut (arrowhead)	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 1. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

- 37  
40 - 223 482

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	
1	50	5	4	4	2	2	N
2	50	5	4	5	3	3	L
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

Fortsetzung Tabelle III

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
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

- 38  
41 -

223482

Fortsetzung Tabelle III

39  
42

223482

42	50	5	4	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	
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	



Fortsetzung Tabelle III

40  
43

223482

69	50	5	3	3	2	3	3	L
70	50	5	4	4	2	3	3	L
72	50	5	4	5	4	3	3	L
73	50	5	3	4	2	2	2	L
75	50	5	4	5	2	2	2	L
76	50	5	4	4	2	3	3	L
77	50	5	4	4	3	3	3	L
78	50	5	4	4	2	2	2	N
79	50	5	4	2	2	3	3	L
80	50	5	4	4	2	3	3	L
81	50	5	4	4	2	3	3	L
82	50	5	4	4	4	5	5	L
83	50	5	3	4	2	3	3	L
84	50	5	3	5	2	2	2	N
85	50	4	3	3	2	2	2	L
86	50	4	3	4	2	2	2	L

Fortsetzung Tabelle III

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

- 47  
44 -

223482

Testbeispiel 3

Kontrolleinfluß auf Unkräuter im Hochlandfeld bei der Prä-  
emergenzstufe:

Polyäthylenbehälter, 10 cm x 20 cm x 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

Verbin- dung Nr.	zugebene 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	
1	50	3	3	5	5	5	5	5	5
2	50	4	5	5	5	5	5	5	5
3	50	3	4	5	5	5	5	5	5
4	50	4	4	5	5	5	5	5	5
5	50	2	4	4	5	4	5	5	5
6	50	3	3	5	5	2	5	4	5
7	50	3	5	5	5	5	5	5	5
8	50	3	3	5	5	3	5	5	5
9	50	3	3	4	5	3	5	5	5
10	50	3	3	4	5	3	5	5	5
11	50	5	5	5	5	5	5	5	5
13	50	3	4	5	5	5	5	5	5
14	50	4	4	5	5	5	5	5	5

- 43  
46 -

223 482

Fortsetzung Tabelle IV

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	4	5	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	5	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

44  
47

223482

Fortsetzung Tabelle IV

32	50	2	2	5	5	4	5	5	5
33	50	4	4	5	5	5	5	5	5
34	50	3	3	5	5	2	5	5	5
36	50	2	2	5	5	2	5	5	5
37	50	2	2	5	4	2	5	5	5
38	50	5	5	5	5	5	5	5	5
40	50	3	5	5	5	5	5	5	5
41	50	4	5	5	5	5	5	5	5
42	50	3	4	5	5	5	5	5	5
43	50	5	5	5	5	5	5	5	5
44	50	2	5	5	5	5	5	5	5
46	50	5	5	5	5	5	5	5	5
47	50	3	5	5	5	3	5	5	5
48	50	2	4	5	5	2	5	5	5
49	50	2	5	5	5	5	5	5	5
50	50	5	5	5	5	5	5	5	5

45  
48

223482

Fortsetzung Tabelle IV

51	50	4	5	5	5	5	5	5	5	5
52	50	3	4	5	5	5	5	5	5	5
53	50	2	4	5	5	5	5	5	5	5
54	50	2	4	5	5	5	5	4	5	5
55	50	2	2	5	5	5	4	5	5	5
56	50	2	2	5	5	5	2	2	5	5
57	50	2	2	2	5	5	2	2	5	5
62	50	2	2	5	5	5	5	4	5	5
63	50	2	4	5	5	5	5	5	5	5
64	50	2	3	5	5	5	5	4	5	5
65	50	2	3	5	5	5	5	5	5	5
67	50	2	5	5	4	5	3	5	5	5
68	50	3	5	5	5	5	5	5	5	5
69	50	2	4	5	4	5	5	5	5	5
70	50	5	5	5	5	5	5	5	5	5
71	50	2	3	4	5	5	2	4	5	2

46  
49

223482

Fortsetzung Tabelle IV

72	50		3	5	5	5	5	5	5	5
73	50		2	5	5	5	5	2	5	5
74	50		2	4	5	5	5	2	4	5
75	50		2	3	5	4	5	2	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

- 50<sup>47</sup> -

223482



Fortsetzung Tabelle IV

88	50	4	5	5	5	5	5	5	5
89	50	4	4	5	5	5	5	5	5
90	50	5	5	5	5	5	5	5	5
91	50	5	5	5	5	5	5	5	5
92	50	4	5	5	5	5	5	5	5
93	50	5	5	5	5	5	5	5	5

- 48  
51 -

223482

Testbeispiel 4

Kontrollwirkung auf Unkräuter in Hochlandfelder bei der Postemergenzstufe:

Polyäthylenbehälter, 10 cm x 20 cm x 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	Blattalter der Pflanzenprobe
Hafer	2
große Fingerhirse	2
Fuchsschwanz	1
Beifuß	1
Gishi-gishi	2
Schirmriedgras	1
Sojabohne	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

30  
53 -

223482

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

Fortsetzung Tabelle V

- 51  
54 - 223482

16	50	4	4	4	5	2	5	5	L
17	50	3	2	4	3	3	5	L	
19	50	5	3	3	2	4	5	N	
21	50	4	3	5	3	5	5	N	
22	50	2	2	4	5	5	5	N	
23	50	2	2	5	2	2	5	N	
24	50	4	4	5	5	5	5	L	
25	25	5	5	5	5	5	5	L	
26	50	2	5	5	5	5	5	L	
27	50	5	5	5	5	5	5	L	
28	50	4	4	5	5	5	5	L	
29	50	3	2	5	5	5	5	N	
30	50	3	2	5	2	3	2	N	
31	50	2	2	5	2	2	2	N	
32	50	2	4	5	5	5	5	N	

Fortsetzung Tabelle V

- 52  
55 -

223482

33	50	4	4	4	5	5	5	5	5	L
34	50	4	4	3	5	4	4	2	L	
36	50	2	3	3	4	5	3	2	L	
37	50	2	3	3	5	5	3	5	N	
38	50	3	2	2	5	5	5	5	N	
40	50	5	3	3	4	5	5	5	L	
41	50	3	3	3	5	5	5	5	L	
42	50	4	4	5	5	3	5	5	L	
43	50	4	4	3	5	4	5	5	L	
44	50	3	3	2	4	3	5	5	L	
46	50	4	4	4	5	4	5	5	L	
47	50	3	3	3	3	2	4	5	N	
49	50	2	2	2	5	5	5	5	N	
50	50	5	4	4	5	5	5	2	N	
51	50	5	5	2	5	5	5	5	L	
52	50	5	5	2	5	4	5	5	N	

Fortsetzung Tabelle V

- 53 -

223482

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
57	50	2	2	5	4	3	5	5	N
58	50	2	2	5	2	2	2	2	N
62	50	4	3	5	4	4	5	5	N
63	50	5	2	5	5	4	5	5	N
64	50	5	3	5	4	4	5	5	N
65	50	4	2	5	5	4	5	5	N
67	50	2	2	5	2	5	4	4	L
68	50	2	2	5	2	5	4	4	L
69	50	2	4	5	2	5	5	5	L
70	50	3	2	5	3	5	5	5	L
72	50	5	4	5	2	5	5	5	L
73	50	2	2	5	2	5	5	5	N

Fortsetzung Tabelle V

- 57 - 223482

74	50	2	2	5	2	2	5	2	5	N
75	50	2	2	5	2	5	5	2	2	N
76	50	4	5	5	5	5	5	5	5	L
77	50	5	5	5	5	5	5	5	5	L
78	50	3	3	5	3	3	3	5	5	L
79	50	5	5	5	5	5	5	5	5	L
80	50	5	5	5	5	5	5	5	5	L
81	50	4	5	5	5	5	5	5	5	L
82	50	5	5	5	5	5	5	5	5	L
83	50	5	4	4	4	4	4	4	4	L
84	50	4	3	3	2	2	4	5	5	L
85	50	4	4	3	2	2	4	5	5	L
86	50	3	3	2	2	2	4	5	5	N
87	50	3	3	2	2	2	2	5	5	L
88	50	4	4	5	5	5	4	5	5	L
89	50	4	4	4	2	2	3	5	5	L

Fortsetzung Tabelle V

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
Polyoxyäthylenonylphenyläther	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 Polyoxyäthylenonylphenyläther und Calciumalkylbenzolsulfonat	10 Teile

### Syntheseverfahrensbeispiel 1

Synthese von Äthoxymethylenurethan:

In 40 ml Toluol löst man 44,4 g (0,3 Mol) Äthylorthoformiat 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 ml) 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 Kühlen des Gemisches auf eine Temperatur nicht über 0°C werden 35 g Äthylchlorcarbonat zugetropft. 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 De-

stillation des Rückstandes 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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on und 0,6 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und dann gibt man 2 ml einer wäßrigen Lösung, die 0,6 g Na-

triumhydroxid 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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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- $\Delta^2$ -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 Produktes.  $n_D^{21}$  1,5596, Ausbeute 86,4%.

#### Syntheseverfahrensbeispiel 10

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

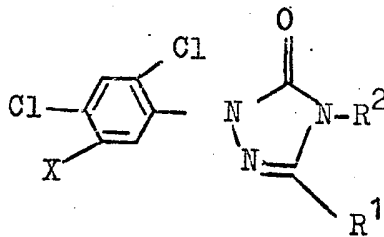
Das Gemisch aus 0,5 g (0,0015 Mol) 1-(2,4-Dichlor-5-hydroxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on, 1 g Kaliumfluorid und 30 ml Dimethylformamid wird bei Zimmertemperatur 30 min gerührt und 1 g (0,0091 Mol) 2-Chlor-äthyläthyläther wird zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren bei 120°C 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 Produktes.  $n_D^{21}$  1,5579, Ausbeute 70,5%.

Berlin, den 18. 3. 1981

58 041 11

Erfindungsanspruch

1. Herbizides Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge eines  $\triangle^2$ -1,2,4-Triazol-5-on-Derivats und ein Verdünnungsmittel enthält, wobei das Derivat durch die allgemeine Formel:



- dargestellt wird, 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, deren beide Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe bedeutet, eine  $C_2-C_4$ -Alkenyloxygruppe oder eine Alkyloxycarbonylalkyloxygruppe, deren beide Alkylgruppen gleich oder unterschiedlich sein können und jede Alkylgruppe eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe ist, bedeutet.
2. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß  $R^1$  eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe bedeutet,  $R^2$  eine  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe oder eine Allylgruppe bedeutet und X eine  $C_1-C_4$ -Alkyloxygruppe, eine Methoxymethoxygruppe oder eine Allyloxygruppe bedeutet.



3. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-allyloxyphenyl)-3-isopropyl-4-methyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on ist.
4. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyloxyphenyl)-3-methyl-4-äthyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on ist.
5. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-isopropoxyloxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on ist.
6. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der aktive Bestandteil 1-(2,4-Dichlor-5-methoxy-methoxyphenyl)-3-methyl-4-allyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-on ist.