



## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 206 317

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) A 01 N 43/66  
A 01 N 43/68

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP A 01 N/ 2324 190

(22) 06.08.81

(44) 25.01.84

(71) siehe (72)

(72) GRAESER, HEINZ, PROF. DR. HABIL. DIPL.-BIOL.; BOESENBERG, LUTZ, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
BOEHLAND, HEINZ, PROF. DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; ACHILLES, ELFGARD; DD;  
JUST, MANFRED, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) FZ FUER MOLEKULARBIOL. UND MEDIZIN AG PAT. U. NEUERERW. 1115 BERLIN-BUCH  
LINDENBERGER WEG 70

(54) HERBIZIDES MITTEL

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel, die in extrem niedrigen Aufwandmengen in Landwirtschaft und Gartenbau eingesetzt werden können. Das erfindungsgemäße Mittel ist dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoffkomponente Acylhydrazino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formeln I und II enthält. Es wird bevorzugt als wäßrige Suspension bzw. als 1%ige methanolische Lösung formuliert und gegebenenfalls mit Dispergier- und/oder Trägerstoffen versetzt.

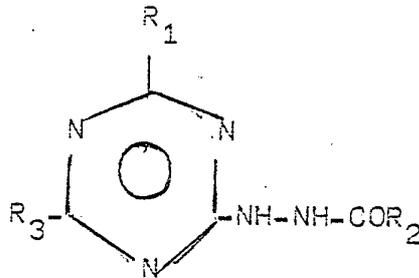
Prof. Dr. Gräser	30 %
Dr. Bösenberg	20 %
Prof. Dr. Böhlend	10 %
E. Achilles	20 %
Dr. Just	20 %

"Herbizidwirksame Hydrazino-1,3,5-Triazine und deren Derivate

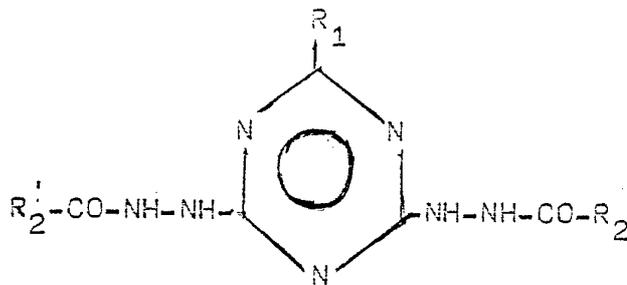
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Acylhydrazino-1,3,5-triazine nachfolgende Zusammensetzung und Struktur:

Typ I:



Typ II:



Im Falle von Einzelverbindungen der Typen I und II bedeuten:

$R_1$  = Halogen, Alkylamino-, Arylamino-, arylsubstituierte Alkylamino-, alkylsubstituierte Arylamino-, Alkoxy-, Phenoxy-, Alkylmercapto-, Arylmercaptogruppen;

$R_2$  = Alkyl-, arylsubstituierte Alkyl-, Aryl-, alkylsubstituierte Aryl-, Heteroyl- und substituierte Heteroylgruppen;

$$R_2' = R_2$$

Verbindungen des Typs IIa: für symmetrische Strukturen der Moleküle bei Gleichartigkeit von  $R_2'$  und  $R_2$

Verbindungen des Typs IIb: für unsymmetrische Strukturen der Moleküle bei Verschiedenartigkeit von  $R_2'$  und  $R_2$ ;  $R_2'$  entspricht aber der für  $R_2$  gegebenen Aufzählung

$$R_3 = R_1, \text{ aber in unterschiedlichen Kombinationen}$$

Anwendungsgebiet der Erfindung sind die Landwirtschaft und der Gartenbau.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

1,3,5-Triazine sind Anfang der 50er Jahre durch CIBA-Geigy entwickelt und seit dieser Zeit auch praktisch genutzt worden. Beispiele dafür sind die Chlortriazine Simazin und Atrazin, die insbesondere für die Unkrautbekämpfung in Kulturen monokotyler Pflanzen verwendet werden. Das in der DDR (CKB) produzierte Wonuk enthält als Wirkstoff das genannte Atrazin. Die genannten Mittel haben den Nachteil, daß sie eine hohe Bodenpersistenz haben und in relativ hohen Konzentrationen angewendet werden müssen. Der durchschnittliche Verbrauch beträgt etwa 2 kg/ha, wodurch sich neben dem erheblichen ökonomischen Aufwand auch eine nicht zu übersehende Umweltbelastung ergibt.

#### Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, ein herbizides Mittel auf der Basis von 1,3,5-Triazinverbindungen zu entwickeln. Dieses Mittel soll unerwünschtes pflanzliches Wachstum mit geringen Aufwandsmengen, also unter äußerst geringer Umweltbelastung, bekämpfen.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde überraschend gefunden, daß Acylhydrazino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formeln I und II, wie z. B. 2-Chlor-4,6-di(N<sup>B</sup>-phenylacetylhydrazino)-1,3,5-triazin, herbizidaktiv ~~er~~ wirken. Der Angriffsort dieser Verbindungen ist die Photosynthese der grünen Pflanze. Die bevorzugte Wirkstoffkonzentration liegt bei 0,3-0,6 %. Das Mittel wird als wäßrige Suspension, als 1%ige methanolische Lösung, als Aerosol usw. eingesetzt. Die Aufnahme des Wirkstoffes wird durch Zusatz von Dispergier- oder Trägerstoffen verbessert.

Eine einmalige Wirkstoffapplikation während der Keimpflanzenentwicklung ist ausreichend. Die Aufwandmengen sind je nach Pflanzenart, Entwicklungsstadium, Anwendungsart und -zeitpunkt unterschiedlich und differieren zwischen 50-350 g/ha. Die Anwendung kann im Gewächshaus und auch im Freiland erfolgen.

Gegenüber anderen Triazinherbiziden, z. B. dem lange bekannten Atrazin, hat das erfindungsgemäße Mittel den Vorteil der deutlicheren Wirkung in kürzerer Zeit und wesentlich geringeren Konzentrationen.

Die Erfindung soll nachstehend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

### Ausführungsbeispiel

#### 1. Versuchsmethodik

Die Untersuchungen wurden mit Synchronkulturen von *Chlorella vulgaris* nach BÖHM durchgeführt. Das Kulturmedium bestand aus einer (1) Grundnährlösung (10,111 g KNO<sub>3</sub>, 6,210 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O; 0,890 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O; 2,465 g MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O und 0,500 g CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O pro Liter bei pH 5,5), einer (2) Sourennährlösung (61,0 mg H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>;

223,1 mg  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 287,0 mg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 2,5 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 12,4 mg  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  pro Liter bei pH 3,8) und der Lösung (3) aus 690 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 930 mg Na-EDTA; in 80 ml Aqua dest. aufkochen und auf 100 ml auffüllen. 1 Liter Kulturmedium wurde stets frisch aus 1ml der Lösungen (2) und (3), 100 ml (1) und Auffüllen mit Aqua dest. hergestellt.

Jeweils zu Beginn eines 12stündigen Licht-Dunkel-Wechsels (LDW) wurde die Algensuspension mit frischem Kulturmedium auf 80 % Durchlässigkeit bei 680 nm, gemessen am Spektromom 361, eingestellt.

Die zu testenden Wirkstofflösungen entweder in Aqua dest.

(= "Kontrolle" der Tabelle) bzw. in 1%igem Methanol

(="Methanol-Kontrolle" der Tabelle) in einer zwei Zehnerpotenzen höheren Konzentration ( $= 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) angesetzt als die Testmedien ( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

Zur Testung des Wachstums wurde jeweils 1 ml Wirkstofflösung auf 100 ml Kulturlösung (80 % Durchlässigkeit) hinzugegeben. Kontrolle: 1 ml Aqua dest. bzw. 1%iges Methanol auf 100 ml Kulturlösung. Als Maß des Zellwachstums wurde die Durchlässigkeit nach 2, 3, 4, 5 und 6 Stunden bei 680 nm am Spektromom gemessen.

Die Auswertung der Versuche erfolgte durch Bildung folgender Differenzen:

(1) Differenz (D) zwischen dem Durchlässigkeitswert bei 80 % und der 6 h-Kontrolle

(2) Differenz (D) zwischen Durchlässigkeitswert bei 80 % und Wirkstoff

$$\frac{\text{Differenz (1)}}{100} = \frac{\text{Differenz (2)}}{x}$$

Darin bedeutet x die prozentuale Beeinflussung des Wachstums der Chlorella-Zellen durch den zu testenden Wirkstoff.

## 2. Ergebnisse

Unter Anwendung der dargestellten Methode wurde eine Reihe von Acyl-hydrazino-s-triazinen getestet. Dabei wurde überraschend

festgestellt, daß 2-Chlor-4,6-di(N<sup>β</sup>-phenylacetylhydrazino)-1,3,5-triazin mit einer Molmasse von 411,79 das Wachstum der Chlorella-Zellen um 51,8 % inhibiert, was folgende Tabelle ausdrückt:

Wirkstoffe (MG)	Stunden nach Versuchsbeginn					Differenz	Wachstum i % Kontroll
	2	3	4	5	6		
1 (411,79)	70,2	64,0	58,2	51,4	45,2	34,8	100,8
2 (298,03)	75,0	71,5	68,5	65,2	61,1	17,9	51,8
3 (290,09)	70,5	64,5	58,0	51,2	45,2	34,8	100,8
4 (395,83)	70,5	64,8	59,2	52,1	45,8	34,2	99,1
Kontrolle (Aqua dest.)	70,2	64,6	58,0	51,5	44,5	35,5	100
1 % Methanolische Algensuspension	70,6	65,0	59,0	52,5	45,5	33,5	97,1

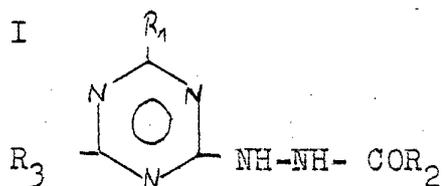
Alle Testergebnisse sind auf die sog. "Methanol-Kontrolle" bezogen, da die Wirkstoffe in 1%igem Methanol gelöst wurden

Wirkstoffe (Auswahl):

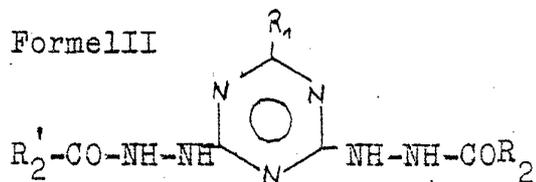
- 1 = 2-Chlor-4,6-di(N<sup>β</sup>-phenylacetylhydrazino)-1,3,5-triazin
- 2 = 2,4-Dichlor-6-(N<sup>β</sup>-phenylacetylhydrazino)-1,3,5-triazin
- 3 = 2,4-Dichlor-6-(N<sup>β</sup>-thenoylhydrazino)-1,3,5-triazin
- 4 = 2-Chlor-4,6-di(N<sup>β</sup>-thenoylhydrazino)-1,3,5-triazin

Jede Testung wurde sechsmal wiederholt.

Formel I



Formel III



Im Falle von Einzelverbindungen der Typen I und II bedeuten:

$R_1$  = Halogen, Alkylamino-, Arylamino-, arylsubstituierte Alkylamino-, alkylsubstituierte Arylamino-, Alkoxy-, Phenoxy-, Alkylmercapto-, Arylmercaptogruppen;

$R_2$  = Alkyl-, arylsubstituierte Alkyl-, Aryl-, alkylsubstituierte Aryl-, Heteroyl- und substituierte Heteroylgruppen;

$R_2' = R_2$

Verbindungen des Typs IIa: für symmetrische Strukturen der Moleküle bei Gleichartigkeit von  $R_2'$  und  $R_2$

Verbindungen des Typs IIb: für unsymmetrische Strukturen der Moleküle bei Verschiedenartigkeit von  $R_2'$  und  $R_2$ :

$R_2'$  entspricht aber der für  $R_2$  gegebenen Aufzählung

$R_3 = R_1$ , aber in unterschiedlichen Kombinationen

Erfindungsanspruch

1. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoffkomponente Acylhydrazino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formeln I und II neben üblichen Hilfs- und Trägerstoffen enthält.
2. Mittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als wäßrige Suspension, als 1 %ige methanolische Lösung oder als Aerosol formuliert ist und 0,3 - 0,6 % Wirkstoff sowie Dispergier- und/oder Trägerstoffe enthält.