



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 83/00
A 01 N 33/24

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

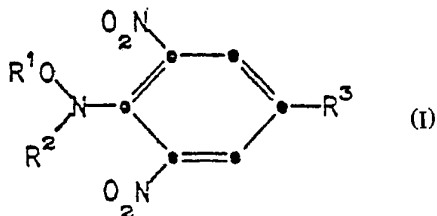
⑪

636 840

⑳ Gesuchsnummer:	6955/78	㉚ Inhaber:	Eli Lilly and Company, Indianapolis/IN (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	26.06.1978		
㉓ Priorität(en):	27.06.1977 US 810228 27.06.1977 US 810229	㉛ Erfinder:	Herschel Donovan Porter, Indianapolis/IN (US) James Curtis Williams, Indianapolis/IN (US)
㉔ Patent erteilt:	30.06.1983		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	30.06.1983	㉜ Vertreter:	E. Blum & Co., Zürich

⑤④ N-Alkoxy-2,6-dinitro-4-substituierte-aniline, Verfahren zu deren Herstellung, sowie Herbizide, die diese Verbindungen enthalten.

⑤⑦ N-Alkoxy-2,6-dinitro-N-substituierte-4-substituierte Aniline weisen die folgende Formel auf



worin

R¹ Methyl oder Ethyl bedeutet,

R² Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl ist und

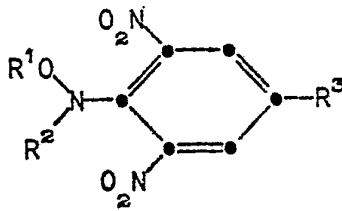
R³ für Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl steht.

Herbizide Mittel enthalten als Wirkstoffkomponente mindestens eine neue Verbindung der Formel I.

Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen sind beschrieben.

PATENTANSPRÜCHE

1. N-Alkoxy-2,6-dinitro-N-substituierte-4-substituierte-aniline der Formel



I

worin

R¹ Methyl oder Ethyl bedeutet,

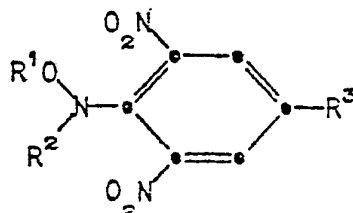
R² Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl ist und

R³ für Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl steht.

2. N-Alkoxy-2,6-dinitro-N-substituierte-4-substituierte-aniline nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich dabei um folgende handelt:

2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-p-toluidin,
N,4-Diethyl-2,6-dinitro-N-methoxyanilin,
2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-propylanilin,
2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methallyl-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-ethyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin,
2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-methylanilin.

3. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als mindestens eine Wirkstoffkomponente ein neues N-Alkoxy-2,6-dinitro-N-substituiertes-4-substituiertes-anilin der Formel



(I)

worin

R¹ Methyl oder Ethyl bedeutet,

R² Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl ist und

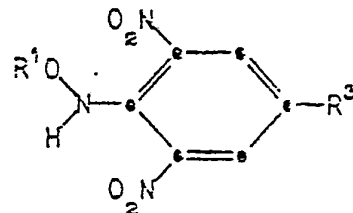
R³ für Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl steht, enthält.

4. Herbizides Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoffkomponente mindestens eine

der folgenden Verbindungen enthält:

2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-p-toluidin,
N,4-Diethyl-2,6-dinitro-N-methoxyanilin,
2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-propylanilin,
2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methallyl-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-ethyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy-p-toluidin,
2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-p-toluidin,
N-Allyl-2,6-dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin,
2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-methylanilin.

5. Verfahren zur Herstellung von neuen N-Alkoxy-2,6-dinitro-4-substituierten-anilinen der Formel (II)

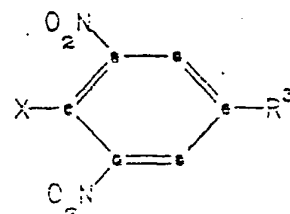


(II)

worin

R¹ Methyl oder Ethyl ist und

R³ für Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl steht, dadurch gekennzeichnet, dass man ein 2,6-Dinitro-1-halogen-4-substituiertes-benzol der Formel (III)



(III)

worin

R³ obige Bedeutung hat und

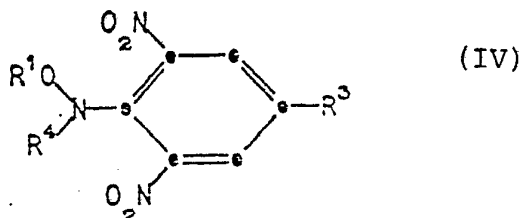
X für F, Cl, Br oder J steht, mit einem Alkoxyaminhydrohalogenid, dessen Alkylgruppe dem oben angegebenen Rest R¹ entspricht, in Gegenwart einer Base in einem Lösungsmittel umsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base ein t-Amin verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel ein hydroxylgruppenhaltiges Lösungsmittel verwendet.

8. Verfahren nach Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Temperatur von 0 bis 70 °C arbeitet.

9. Verfahren zur Herstellung von neuen N-Alkoxy-2,6-dinitro-N-substituierten-4-substituierten-anilinen der Formel (IV)



worin

R¹ Methyl oder Ethyl ist,

R⁴ für C₁-C₃-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl steht und

R³ Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren gemäss Anspruch 5 eine Verbindung der Formel II herstellt und diese mit einer Verbindung der Formel



worin

R⁴ obige Bedeutung besitzt und

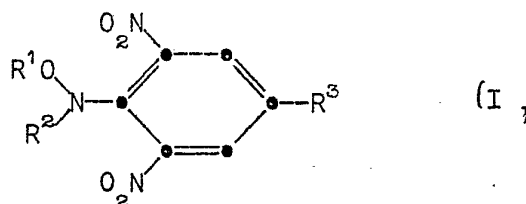
Y für Cl, Br, J oder (SO₄)_{1/2} steht, in einem aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart einer starken Base umgesetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als starke Base Natriumhydrid verwendet.

Dinitroaniline mit ähnlicher herbizider Wirksamkeit gefunden. Im einzelnen wird hierzu auf US-PS 3 321 292, 3 617 251, 3 617 252, 3 672 864, 3 672 866, 3 764 624 und 3 877 924 und BE-PS 787 939 verwiesen. Keines der bekannten 2,6-Dinitroaniline besitzt jedoch N-Alkoxy substituenten.

Die Erfindung hat sich nun zur Aufgabe gestellt, neue herbizid wirksame 2,6-Dinitroaniline zu schaffen. Geringfügige Abwandlungen der Verbindungen ergeben bereits eine Veränderung ihres Aktivitätsspektrums gegenüber verschiedenen Pflanzenarten und Pflanzenvarietäten. Die verschiedenen Verbindungen unterscheiden sich ferner auch bezüglich ihrer Stabilität und ihres Abbauverhaltens unter verschiedenen Klima-, Wetter- und Bodenbedingungen. Durch die Bereitstellung weiterer derartiger Verbindungen erhöht sich somit die Möglichkeit des Agrochemikers zur Auswahl eines Herbizids, das speziell auf die Lösung eines besonderen Problems bei schädlichen Pflanzen zugeschnitten ist.

Die Erfindung bezieht sich nun auf N-Alkoxy-2,6-dinitro-N-substituierte-4-substituierte-aniline der Formel (I)



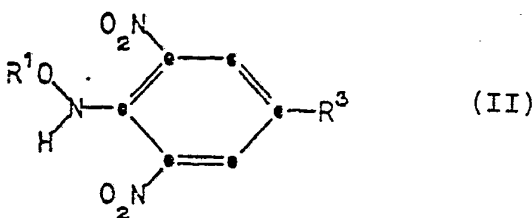
worin

R¹ Methyl oder Ethyl bedeutet,

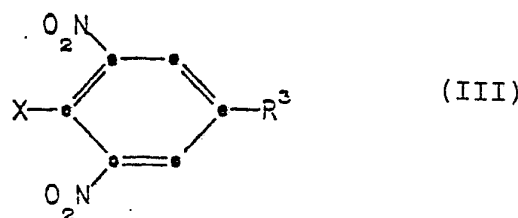
R² Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl ist und

R³ für Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Trifluormethyl steht.

Neue Verbindungen der Formel I, in welchen R² Wasserstoff bedeutet, nämlich Verbindungen der Formel (II)



worin R¹ und R³ weiter oben definiert sind, werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man ein 2,6-Dinitro-1-halogen-4-substituiertes-benzol der Formel (III)



worin R³ obige Bedeutung hat und

X für F, Cl, Br oder J steht, mit einem Alkoxyaminhydrohalogenid, dessen Alkylgruppe dem oben angegebenen Rest R¹ entspricht, in Gegenwart einer Base in einem Lösungsmittel umgesetzt.

Neue Verbindungen der Formel I, in welchen R² C₁-C₃-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl bedeutet, nämlich Verbindungen der Formel (IV)

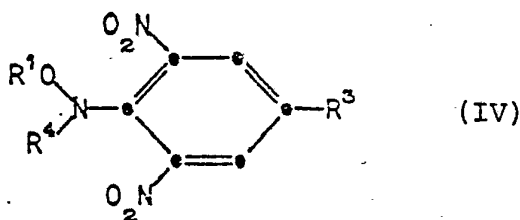
Gegenstand der Erfindung sind substituierte N-Alkoxy-2,6-dinitro-N-substituierte-4-substituierte-aniline, die eine herbizide Wirksamkeit aufweisen.

Ebenfalls bezieht sich die Erfindung auf ein herbizides Mittel, das als mindestens eine Wirkstoffkomponente ein neues N-Alkoxy-2,6-dinitro-4-substituiertes-Anilin enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen.

In der chemischen Literatur werden bereits die verschiedensten 2,6-Dinitroaniline beschrieben. Aus Deutsche Chemische Gesellschaft Berichte 43, 1662-1685 (1910) sind N,N-Dipropyl-4-methyl-2,6-dinitroanilin und N,N-Dimethyl-4-methyl-2,6-dinitroanilin bekannt. In C.A. 28, 469 (1934) werden N,N-Dimethyl-4-iod-2,6-dinitroanilin, N,N-Dimethyl-4-brom-2,6-dinitroanilin, 4-Iod-2,6-dinitrophenylpiperidin und 4-Brom-2,6-dinitrophenylpiperidin beschrieben. Aus C.A. 5, 2079 (1911) ist 2,6-Dinitrophenylpiperidin bekannt. In US-PS 2 212 825 wird eine Reihe von 2,6-Dinitroanilinen beschrieben, die in Stellung 4 eine Trifluormethylgruppe aufweisen.

Die Eignung von 2,6-Dinitroanilinen in der Agrochemie wird erstmals in US-PS 3 111 403, 3 257 190, 3 332 769 und 3 367 949 beschrieben. Hiernach sollen diese Verbindungen herbizid wirksam sein und vor allem als Voraufbauherbizide eignen. Später wurde eine grosse Anzahl verwandter



worin R^1 und R^3 weiter oben definiert sind, werden erfindungsgemäss erhalten, indem man zuerst, wie weiter oben beschrieben, eine Verbindung der Formel II hergestellt und diese mit einer Verbindung der Formel



worin

R^4 obige Bedeutung besitzt und

Y für Cl, Br, J oder $(SO_4)_{1/2}$ steht, in einem aprotischen Lösungsmittel in Gegenwart einer starken Base umsetzt.

Zur Bekämpfung einer schädlichen Vegetation können die von schädlichen Pflanzen oder entsprechenden Samen befallenen Stellen mit einer Verbindung der Formel I behandelt werden.

Bei den oben angegebenen allgemeinen Formeln bedeutet C_1 - C_3 -Alkyl Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl. Unter C_3 - C_4 -Alkenyl wird Allyl, Crotyl und Methallyl verstanden.

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen sind herbizid und pflanzenwachstumsregulierend wirksam. Ihre herbizide Wirksamkeit zeigt sich im Treibhaus bei Auftragmengen von etwa 1,12 bis 8,96 kg Wirkstoff/ha. Bestimmte der vorliegenden neuen Verbindungen, nämlich Verbindungen der Formel II, eignen sich ferner auch als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer neuer erfindungsgemässer Verbindungen der Formel IV.

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen werden durch ein stufenweises Verfahren hergestellt. Dieses stufenweise Verfahren besteht darin, dass man zuerst ein entsprechendes 2,6-Dinitro-4-substituiertes-halogenbenzol mit einem Alkoxyaminhydrohalogenid, wie einem Alkoxyaminhydrochlorid, in Gegenwart einer Base in einem geeigneten Lösungsmittel zu einem N-Alkoxy-2,6-Dinitro-4-substituierten-anilin umsetzt. Die Umsetzung kann in einem hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel, wie Methanol oder Ethanol, durchgeführt werden, wobei sich als Base ein tertiäres Amin, wie Triethylamin, verwenden lässt. Der Halogensubstituent am 2,6-Dinitro-4-substituierten-benzol ist Brom, Chlor, Fluor oder Jod.

Die Herstellung eines N-Alkoxy-2,6-dinitro-4-substituierten-anilins kann wie folgt durchgeführt werden: Man lässt 2,6-Dinitro-4-methylchlorbenzol in Methanol mit Ethoxyaminhydrochlorid in Gegenwart von Triethylamin so lange reagieren, bis die gewünschte Reaktion praktisch beendet ist. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur gestartet, wobei man den Fortgang der Umsetzung entweder durch Dünnschichtchromatographie (TLC) oder durch magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) in Abständen von etwa 30 Minuten nach Beginn der Reaktion verfolgt. Die erforderlichen Umsetzungszeiten schwanken und werden offensichtlich durch die Identität des Substituenten in Stellung 4 bei den verwendeten 2,6-Dinitrobenzolen beeinflusst, wobei beispielsweise die 4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-halogenbenzole sehr reaktionsfähig sind. Die Umsetzungszeiten können daher zwischen etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur bis zu etwa 18 Stunden bei Rückflusstemperatur im Falle weniger reaktionsfähiger Reaktanten schwanken. Nach praktischer Beendigung der Umsetzung wird das Reaktions-

gemisch zum gewünschten Produkt aufgearbeitet, bei dem es sich im oben genannten Falle um 2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin handelt, das bei etwa 64 bis 66 °C schmilzt.

Die nach dem obigen Verfahren erhaltenen neuen N-Alkoxyverbindungen eignen sich als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer neuer Verbindungen der Formel IV, die unter die obengenannte Formel I fallen und herbizid wirksam sind. Einige der neuen Zwischenprodukte sind ebenfalls bereits herbizid wirksam.

Bei Verwendung als Zwischenprodukte lässt man eine dieser Verbindungen bevorzugt mit einem geeigneten Alkylierungs- oder Alkylierungsmittel in Gegenwart von Natriumhydrid als Base unter Verwendung von Dimethylformamid als Lösungsmittel der Wahl reagieren. Als Alkylierungsmittel eignen sich hierzu beispielsweise C_1 - C_3 -Alkylhalogenide, wie Methyljodid, Methylbromid, Methylchlorid, Ethyljodid, Ethylbromid, Ethylchlorid, n-Propylbromid, n-Propylchlorid, n-Propyljodid, Isopropylbromid, Isopropylchlorid oder Isopropyljodid; C_1 - C_3 -Alkylsulfate, wie Methylsulfat, Ethylsulfat, n-Propylsulfat oder Isopropylsulfat oder C_3 - C_4 -Alkenylhalogenide, wie Allylbromid, Allylchlorid, Crotylchlorid, Crotylbromid, Methallylchlorid oder Methallylbromid. Die Umsetzungstemperaturen können von Raumtemperatur bis zu etwa 110 °C reichen. Die Umsetzungstemperatur kann zwischen 30 Minuten bei Raumtemperatur für die reaktionsfähigsten N-Alkoxy-2,6-dinitroaniline bis zu mehreren Stunden bei etwa 90 bis 110 °C für die weniger reaktionsfähigen N-Alkoxy-2,6-dinitroaniline reichen. Die Umsetzung wird in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt, wie Dimethylformamid, 1-Methyl-2-pyrrolidinon oder Dimethylsulfoxid, wobei Dimethylformamid bevorzugt wird. Die Reaktion läuft in Gegenwart einer starken Base ab, wie Natriumhydrid, Kalium-t-butoxid oder Kaliumhydrid, wobei Natriumhydrid bevorzugt wird.

Dieses Herstellungsverfahren läuft beispielsweise wie folgt ab:

Ein Gemisch aus 2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin und Natriumhydrid in Dimethylformamid wird kurzzeitig zweckmässigerweise etwa bei Raumtemperatur geführt. Im Anschluss daran versetzt man das Reaktionsgemisch mit dem Alkylierungsmittel, beispielsweise mit Allylbromid, und rührt das Gemisch so lange weiter, bis die Umsetzung praktisch beendet ist. Der Fortgang der Reaktion wird in Abständen von etwa 30 Minuten dünnschichtchromatographisch (TLC) verfolgt. Die Umsetzung ist beispielsweise innerhalb von etwa 0,5 bis 12 Stunden beendet.

Das in obiger Weise erhaltene Reaktionsproduktgemisch wird zur Aufarbeitung mit Wasser sowie mit verdünnter wässriger Säure, zweckmässigerweise verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure, versetzt. In einigen Fällen kommt es zu einer Ausfällung oder Auskristallisation des gewünschten Produkts aus dem angesäuerten Gemisch, so dass sich dieses einfach abfiltrieren lässt. Falls dies nicht der Fall ist, dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie Ethylacetat, Ether, Benzol oder Toluol, um das gewünschte Produkt auf diese Weise aus dem wässrigen angesäuerten Gemisch zu extrahieren. Die dabei erhaltene organische Lösung wird abgetrennt und mit einem geeigneten Trocknungsmittel, beispielsweise wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum eingedampft. Der hierbei anfallende Rückstand wird in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, gelöst, worauf man die Lösung über eine mit einem Magnesiumsilicatgel (Florasil) gefüllte Säule unter Verwendung von Toluol als Eluiermittel chromatographiert. Das aus der Säule kommende Eluat wird

konzentriert und der so erhaltene Rückstand durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse identifiziert. Im vorliegenden Fall handelt es sich dabei um N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-p-toluidin.

Mit dem vorliegenden N-Alkoxy-2,6-dinitro-4-substituierten-anilin werden dem Agrochemiker weitere interessante Verbindungen in die Hand gegeben. Veränderungen der Struktur der Verbindungen führen zu Änderungen in ihrem herbiziden Spektrum und ihrer Stabilität unter verschiedenen Bedingungen von Boden, Klima und Wetter. Die vorliegenden neuen Verbindungen bieten somit mehr Möglichkeiten zur Auswahl einer bestimmten Verbindung, durch die sich ein gegebenes Problem zufriedenstellend lösen lässt. Gleichzeitig wird durch die vorliegende neue Synthese ein überlegenes Verfahren zur Herstellung der entsprechenden 2,6-Dinitroaniline zur Verfügung gestellt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin

Man stellt eine Suspension von 10,0 g (0,046 M) 2,6-Dinitro-4-methylchlorbenzol in 100 ml Methanol her und versetzt diese mit 7,6 g (0,092 M) Ethoxyaminhydrochlorid und 13,9 g (0,138 M) Triethylamin. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann unter weiterem Rühren 30 Minuten auf etwa 50 °C erhitzt, hierauf mit weiteren 16,7 g (0,20 M) Ethoxyaminhydrochlorid versetzt und schliesslich unter Rühren noch 24 Stunden auf Rückflusstemperatur erhitzt. Eine sich daran anschliessende NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, dass im Reaktionsgemisch das gewünschte Produkt in einer Ausbeute von etwa 70% vorhanden ist. Das Reaktionsproduktgemisch wird daher auf Eis-Wasser gegossen und anschliessend filtriert. Der erhaltene Feststoff wird aus Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) umkristallisiert, wodurch man zu 5,5 g Produkt gelangt, das bei 64 bis 66 °C schmilzt. Bei dem Produkt handelt es sich aufgrund eines NMR-Spektrums um 2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin.

Beispiel 2

2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin

Man stellt eine Suspension von 10,0 g (0,043 M) 2,6-Dinitro-4-ethylchlorbenzol in 100 ml Methanol her, versetzt sie mit 14,7 g (0,176 M) Methoxyaminhydrochlorid und 22,2 g (0,22 M) Triethylamin und erhitzt das Reaktionsgemisch über Nacht auf Rückflusstemperatur. Sodann gibt man weitere 14,7 g (0,176 M) Methoxyaminhydrochlorid zu, um die Lösung orange gefärbt zu halten. Das Reaktionsproduktgemisch wird auf Eis gegossen und das wässrige Gemisch filtriert. Der erhaltene Feststoff wird gesammelt und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) gelangt man zu 7,0 g eines Materials, das bei etwa 90 °C schmilzt. Bei diesem Produkt handelt es sich aufgrund eines NMR-Spektrums sowie einer Elementaranalyse um 2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin.

Analyse für $C_9H_{11}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	44,80%	45,11%
H	4,60%	4,53%
N	17,42%	17,34%

Beispiel 3

2,6-Dinitro-N-methoxy-p-toluidin

Das in Beispiel 2 beschriebene allgemeine Verfahren wird unter Verwendung von 21,6 g (0,1 M) 2,5-Dinitro-4-methyl-

chlorbenzol, 12,5 g (0,15 M) Methoxyaminhydrochlorid und 25,25 g (0,25 M) Triethylamin wiederholt, wodurch man 2,6-Dinitro-N-methoxy-p-toluidin erhält, das bei etwa 141 bis 143 °C schmilzt. Die Verbindung wird elementaranalytisch sowie durch ihr NMR-Spektrum identifiziert. Die Ausbeute beträgt 12,5 g.

Analyse für $C_8H_9N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	42,30%	42,50%
H	3,99%	3,87%
N	18,50%	18,42%

Beispiel 4

2,6-Dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin

Man stellt eine Lösung von 10,0 g (0,037 M) 4-Chlor-3,5-dinitrobenzotrifluorid in 100 ml Ethanol her und versetzt diese Lösung mit 11,21 g (0,111 M) Triethylamin und dann in einem Abstand von 30 Sekunden mit 4,46 g (0,046 M) Ethoxyaminhydrochlorid. Das Reaktionsgemisch wird 1,25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit weiteren 4,46 g (0,046 M) Ethoxyaminhydrochlorid versetzt, wodurch sich das Reaktionsgemisch in seiner Farbe ändert und erwärmt. Das Reaktionsproduktgemisch wird hierauf zur Aufarbeitung mit Wasser verdünnt, worauf man die Lösung mit verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure sauer stellt und mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mehrmals mit verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure und Wasser gewaschen, worauf man das Ganze über wasserfreiem Magnesiumsulfat trocknet. Durch Abfiltrieren des Trocknungsmittels und Einengen des Filtrats unter Vakuum gelangt man zu einem Rückstand. Der Rückstand wird aus Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) umkristallisiert, wodurch man ein bei etwa 96 bis 98 °C schmelzendes Produkt in einer Menge von 9,0 g erhält. Hierbei handelt es sich aufgrund des NMR-Spektrums und einer Elementaranalyse um 2,6-Dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin.

Analyse für $C_9H_8F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	36,62%	36,66%
H	2,73%	2,47%
N	14,24%	14,09%

Beispiel 5

2,6-Dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin

Es wird eine Lösung aus 27,0 g (0,1 M) 4-Chlor-3,5-dinitrobenzotrifluorid in 200 ml Ethanol hergestellt und mit 25,25 g (0,25 M) Triethylamin und 12,5 g (0,15 M) Methoxyaminhydrochlorid versetzt. Nach Zugabe des Methoxyaminhydrochlorids steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 50 °C. Das Reaktionsgemisch wird 1,5 Stunden gerührt, worauf man das Reaktionsproduktgemisch aufarbeitet, indem man es mit Ethylacetat verdünnt, mehrmals mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser wäscht und die organische Schicht über wasserfreiem Magnesiumsulfat trocknet. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert, und das Filtrat auf einem Wasserbad zu einem Rückstand eingengt. Der Rückstand wird über das Wochenende in den Kühlschrank gestellt, wodurch Kristalle entstehen. Das kristalline Produkt wird abfiltriert. Es schmilzt bei 135 bis 137 °C und

wiegt 21,0 g. Aufgrund des NMR-Spektrums sowie einer Elementaranalyse handelt es sich dabei um 2,6-Dinitro-N-methoxy- α,α,α -trifluor-p-toluidin.

Analyse für $C_8H_6F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	34,18%	34,17%
H	2,15%	2,12%
N	14,95%	14,82%

Beispiel 6

N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-p-toluidin

Es wird ein Gemisch aus 2,5 g (0,01 M) 2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin (siehe Beispiel 1) und 0,015 M Natriumhydrid (hergestellt aus 0,72 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl durch wiederholtes Waschen mit Hexan) in 75 ml Dimethylformamid hergestellt und etwa 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Sodann versetzt man das Reaktionsgemisch mit 2,42 g (0,02 M) Allylbromid. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsproduktgemisch wird durch Zusatz von Ether und Waschen mit wässriger Chlorwasserstoffsäure aufgearbeitet. Die organische Lösung wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert, worauf man das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum konzentriert. Der erhaltene Rückstand wird in Toluol gelöst und über eine mit Magnesiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule unter Verwendung von Toluol als Eluiermittel chromatographiert. Die aus der Säule kommende Lösung wird konzentriert, wodurch man 1,25 g eines Öls erhält, bei dem es sich aufgrund eines NMR-Spektrums sowie einer Elementaranalyse um N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-p-toluidin handelt.

Analyse für $C_{12}H_{15}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	51,24%	51,37%
H	5,38%	5,10%
N	14,94%	14,70%

Beispiel 7

2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-p-toluidin

Das in Beispiel 6 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 5,0 g (0,021 M) 2,6-Dinitro-N-ethoxy-p-toluidin (Beispiel 1), 3,39 g (0,0203 M) n-Propyliodid und 0,012 M Natriumhydrid, hergestellt aus 0,59 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl, wiederholt, wodurch man 1,2 g 2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-p-toluidin in Form eines Öls erhält.

Analyse für $C_{12}H_{17}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	50,88%	50,60%
H	6,05%	5,80%
N	14,83%	14,57%

Beispiel 8

N,4-Diethyl-2,6-dinitro-N-methoxyanilin

Das in Beispiel 6 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 5,0 g (0,021 M) 2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin (Beispiel 2), 0,02 M Natriumhydrid, hergestellt aus 0,96 g einer 50prozentigen Dispersion von

6

Natriumhydrid in Mineralöl, und 6,24 g (0,04 M) Ethyliodid, wiederholt, wodurch man 1,0 g N,4-Diethyl-2,6-dinitro-N-methoxyanilin erhält, das bei 80 bis 82 °C schmilzt.

Analyse für $C_{11}H_{15}N_3O_5$:

5

	berechnet	gefunden
C	49,07%	49,19%
H	5,62%	5,37%
N	15,61%	15,42%

Beispiel 9

2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-propylanilin

Das in Beispiel 6 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 3,0 g (0,0124 M) 2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin (Beispiel 2), 4,0 g (0,024 M) n-Propyliodid und 0,012 M Natriumhydrid, hergestellt aus 0,58 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl, wiederholt, wodurch man 1,5 g 2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-propylanilin erhält, das bei 72 bis 74 °C schmilzt.

Analyse für $C_{12}H_{17}N_3O_5$:

25

	berechnet	gefunden
C	50,88%	51,01%
H	6,05%	5,80%
N	14,83%	14,82%

Beispiel 10

2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy- α,α,α -trifluor-p-toluidin

35

Man versetzt 0,017 M Natriumhydrid, hergestellt aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl, mit 50 ml Dimethylformamid. Das Gemisch wird hierauf mit 5,0 g (0,018 M) 2,6-Dinitro-N-methoxy- α,α,α -trifluor-p-toluidin (Beispiel 5) versetzt und 45 Minuten bei einer Temperatur von bis zu etwa 65 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und tropfenweise mit 5,3 g (0,034 M) Ethyliodid versetzt. Sodann rührt man das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschliessend etwa 1 Stunde bei 80 °C, worauf man es dünn-schichtchromatographisch untersucht. Im Dünn-schichtchromatogramm zeigt sich dabei kein Ausgangsmaterial mehr. Das Reaktionsproduktgemisch wird daher abgekühlt und über Nacht bei Umgebungstemperatur stehengelassen. Zur Aufarbeitung verdünnt man das erhaltene Gemisch anschliessend mit Ether und wäscht es mehrmals mit verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure sowie einmal mit Wasser. Hierauf wird die organische Phase über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird über eine mit Magnesiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel und als Eluiermittel chromatographiert. Die zuerst kommenden Fraktionen enthalten das gewünschte Produkt. Diese Fraktionen werden vereinigt und zur Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum eingedampft. Der dabei erhaltene Rückstand wird aus Petroläther (Siedepunkt 60 bis 71 °C) umkristallisiert. Das hierbei anfallende Produkt schmilzt bei 95 bis 97 °C und wiegt 1,0 g. Aufgrund eines NMR-Spektrums und einer Elementaranalyse handelt es sich hierbei um 2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy- α,α,α -trifluor-p-toluidin.

Analyse für $C_{10}H_{10}F_3N_3O_5$:

65

	berechnet	gefunden
C	38,85%	39,86%
H	3,26%	3,23%
N	13,59%	13,88%

Beispiel 11

2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin

Man verrührt Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) mit 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl und entfernt die Petroletherlösung dann durch Dekantieren von Mineralöl. Das zurückbleibende Natriumhydrid (0,017 M) wird in 75 ml Dimethylformamid suspendiert, worauf man das Ganze mit 5,0 g (0,018 M) 2,6-Dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin (Beispiel 5) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten auf 65 °C erhitzt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 5,78 g (0,034 M) n-Propyliodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten auf 40 °C erhitzt, worauf man die Temperatur allmählich auf 100 bis 110 °C erhöht. Die Erhitzungszeit beträgt 2 Stunden. Im Anschluss daran wird das Reaktionsproduktgemisch abgekühlt und aufgearbeitet. Hierzu verdünnt man das Reaktionsgemisch mit Ether und wäscht es der Reihe nach mit verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure sowie Wasser. Die organische Schicht wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Filtrat unter Vakuum konzentriert. Der dabei erhaltene Rückstand wird über eine mit Magnesiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel und Eluiermittel chromatographiert. Die aus der Säule kommenden Fraktionen werden konzentriert, und der dabei erhaltene Rückstand wird aus Petroläther (70 bis 71 °C) umkristallisiert. Auf diese Weise gelangt man zu 1,9 g Produkt, das bei etwa 59 bis 60 °C schmilzt. Das Produkt wird durch das NMR-Spektrum sowie durch Elementaranalyse als 2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin identifiziert.

Analyse für $C_{11}H_{12}F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	40,88%	40,68%
H	3,74%	3,84%
N	13,00%	13,20%

Beispiel 12

2,6-Dinitro-N-methallyl-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin

0,017 M Natriumhydrid, erhalten aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (nach dem Beispiel 11 beschriebenen Verfahren), werden mit 50 ml Dimethylformamid versetzt. Das erhaltene Gemisch aus Natriumhydrid und Dimethylformamid versetzt man hierauf mit 5,0 g (0,018 M) 2,6-Dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin (Beispiel 5) und erhitzt das Ganze 20 Minuten auf 60 °C. Hierauf wird das Reaktionsgemisch auf etwa Raumtemperatur abgekühlt und mit 6,14 g (0,068 M) Methallylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann 30 Minuten auf 65 °C erhitzt, worauf man die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 90 °C erhöht, 2 Stunden beibehält und das Reaktionsgemisch schliesslich weitere 2 Stunden auf etwa 110 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann abgekühlt, mit Ether verdünnt und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure sowie Wasser gewaschen. Die

Etherschicht wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum konzentriert.

Der Rückstand wird in Benzol gelöst und die Lösung über eine mit Aluminiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule unter Verwendung von Benzol als Eluiermittel chromatographiert. Der erste aus der Säule kommende Teil wird unter Vakuum zu einem Rückstand konzentriert, den man aus Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) umkristallisiert. Auf diese Weise gelangt man zu 0,5 g eines Materials, das bei 55 bis 56 °C schmilzt. Dieses Material wird durch das NMR-Spektrum und durch Elementaranalyse als 2,6-Dinitro-N-methallyl-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin identifiziert.

15 Analyse für $C_{12}H_{12}F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	42,99%	42,75%
H	3,61%	3,39%
N	12,53%	12,31%

Beispiel 13

N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin

Das in Beispiel 12 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 5,0 g (0,018 M) 2,6-Dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin (Beispiel 5), 4,11 g (0,034 M) Allylbromid und 0,42 g (0,017 M) Natriumhydrid, erhalten aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl, wiederholt, wodurch man 2,4 g N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin erhält, das bei 77 bis 79 °C schmilzt.

35 Analyse für $C_{11}H_{10}F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	41,13%	41,15%
H	3,14%	3,09%
N	13,08%	12,83%

Beispiel 14

2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-ethyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin

0,017 M Natriumhydrid, erhalten aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren), versetzt man mit 50 ml Dimethylformamid und 5,0 g (0,017 M) 2,6-Dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin (Beispiel 4) und rührt das Gemisch dann 20 Minuten bei Raumtemperatur. Sodann gibt man 5,3 g (0,034 M) Ethyliodid zu und erhitzt das Reaktionsgemisch etwa 2,5 Stunden auf 85 °C. Der Fortgang der Reaktion wird durch das NMR-Spektrum verfolgt, das einen Gehalt von 66% Produkt und 33% Ausgangsmaterial zeigt. Man versetzt das Reaktionsgemisch daher mit weiteren 5,3 g (0,034 M) Ethyliodid und erhitzt es weitere 0,5 Stunden. Sodann lässt man das Reaktionsproduktgemisch abkühlen und verdünnt es mit Ether. Das Ethergemisch wird mehrmals mit verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure und einmal mit Wasser gewaschen, worauf man es über wasserfreiem Magnesiumsulfat trocknet. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung des Lösungsmittels unter Vakuum konzentriert. Der hierbei erhaltene Rückstand wird in Benzol gelöst, worauf man die Lösung über eine mit Magnesiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule unter Verwendung von Benzol als Eluiermittel chromatographiert.

Die hierbei anfallenden Fraktionen werden durch NMR-Analyse untersucht. Die reinen Fraktionen werden vereinigt und zur Entfernung des Lösungsmittels zur Trockne eingedampft. Auf diese Weise erhält man 0,65 g eines Produkts, das bei 72 bis 75 °C schmilzt. Das Produkt wird durch das NMR-Spektrum sowie durch Elementaranalyse als 2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-ethyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin identifiziert.

Analyse für $C_{11}H_{12}F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	40,88%	41,09%
H	3,74%	3,44%
N	13,00%	12,88%

Beispiel 15

N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin

Das in Beispiel 14 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 5,0 g (0,017 M) 2,6-Dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin (Beispiel 4), 4,11 g (0,034 M) Allylbromid und 0,017 M Natriumhydrid, hergestellt aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl in der bereits beschriebenen Weise, wiederholt, wodurch man zu 1,15 g N-Allyl-2,6-dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin gelangt, das bei 52 bis 54 °C schmilzt.

Analyse für $C_{12}H_{12}F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	42,99%	42,77%
H	3,61%	3,72%
N	12,53%	12,80%

Beispiel 16

2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-N-p-toluidin

Das in Beispiel 14 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 5,0 g (0,017 M) 2,6-Dinitro-N-ethoxy-alpha,alpha,alpha-trifluor-p-toluidin (Beispiel 4), 5,78 g (0,034 M) n-Propyliodid und 0,017 M Natriumhydrid, hergestellt aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl, wiederholt, wodurch man zu 1,0 g 2,6-Dinitro-N-ethoxy-N-propyl-alpha,alpha,alpha-trifluor-N-p-toluidin gelangt, das bei 34 bis 35 °C schmilzt.

Analyse für $C_{12}H_{14}F_3N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	42,74%	42,99%
H	4,18%	4,36%
N	12,46%	12,59%

Beispiel 17

2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy-p-toluidin

Man versetzt 0,017 M Natriumhydrid, erhalten aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren), unter ständigem Rühren mit 50 ml Dimethylformamid, worauf man das Ganze mit 4,54 g (0,02 M) 2,6-Dinitro-N-methoxy-p-toluidin (Beispiel 3) versetzt. Die Temperatur des Gemisches steigt auf 40 °C. Sodann rührt man weitere 10 Minuten und versetzt das Reaktionsgemisch mit 12,48 g

(0,08 M) Ethyliodid. Die Temperatur des Reaktionsgemisches erhöht sich auf 90 °C, und es wird 30 Minuten weiter gerührt. Der Fortgang der Umsetzung wird verfolgt, indem man von einer kleinen Probe des Reaktionsgemisches ein NMR-Spektrum macht, das zeigt, dass im Reaktionsgemisch vorwiegend das gewünschte Produkt vorhanden ist. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterem Rühren 30 Minuten lang auf etwa 90 °C erhitzt. Sodann lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen und verdünnt es mit Ether, worauf man das Ganze mit verdünnter wässriger Chlorwasserstoffsäure und anschließend mit Wasser wäscht. Die organische Schicht wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, worauf man das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus einem Gemisch aus Petrolether (60 bis 71 °C) und Ethylacetat umkristallisiert, wodurch man zu 1,7 g eines Produkts gelangt, das bei 47 bis 50 °C schmilzt. Das Produkt wird durch das NMR-Spektrum und durch Elementaranalyse als 2,6-Dinitro-N-ethyl-N-methoxy-p-toluidin identifiziert.

Analyse für $C_{10}H_{13}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	47,06%	47,06%
H	5,13%	5,02%
N	16,46%	16,46%

Beispiel 18

2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-p-toluidin

Das in Beispiel 17 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 2,0 g (0,009 M) 2,6-Dinitro-N-methoxy-p-toluidin (Beispiel 3), 3,4 g (0,02 M) n-Propyliodid und 0,5 g (0,01 M) einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl wiederholt, wodurch man 0,8 g 2,6-Dinitro-N-methoxy-N-propyl-p-toluidin in Form eines Öls erhält.

Analyse für $C_{11}H_{15}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	49,07%	49,30%
H	5,62%	5,36%
N	15,61%	15,62%

Beispiel 19

N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-p-toluidin

Das in Beispiel 17 beschriebene Verfahren wird unter Verwendung von 4,5 g (0,02 M) 2,6-Dinitro-N-methoxy-p-toluidin (Beispiel 3), 4,8 g (0,04 M) Allylbromid und 0,96 g (0,02 M) einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl wiederholt, wodurch man zu 0,67 g N-Allyl-2,6-dinitro-N-methoxy-p-toluidin gelangt, das bei 80 bis 82 °C schmilzt.

Analyse für $C_{11}H_{13}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	49,44%	49,29%
H	4,90%	4,78%
N	15,72%	15,59%

Beispiel 20

N-Allyl-2,6-dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin

Man versetzt 0,017 M Natriumhydrid, erhalten aus 0,82 g einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (nach dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren),

ren), mit 50 ml Dimethylformamid. Die erhaltene Suspension versetzt man dann mit 3,0 g (0,012 M) 2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin (Beispiel 2) und rührt das Gemisch etwa 5 bis 10 Minuten. Sodann gibt man 2,9 g (0,024 M) Allylbromid zu und rührt das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur. Eine Probe des Reaktionsgemisches wird durch eine NMR-Analyse untersucht, die ergibt, dass 70 bis 80% des gewünschten Produkts und 20 bis 30% Ausgangsmaterial vorhanden sind. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren 1 Stunde auf 90 °C erhitzt. Eine sich daran anschließende NMR-Analyse zeigt, dass die Umsetzung beendet ist. Das Reaktionsproduktgemisch wird daher entsprechend aufgearbeitet. Hierzu versetzt man das Gemisch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Alkohol. Die organische Schicht wird abgetrennt und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Filtrat über eine mit Magnesiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule chromatographiert. Die aus der Säule kommenden Fraktionen werden durch ein NMR-Spektrum untersucht, wobei man die produkthaltigen Fraktionen vereinigt und unter Vakuum zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird aus Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) umkristallisiert, wodurch man zu 1,7 g Produkt gelangt, das bei etwa 83 bis 85 °C schmilzt. Das Produkt wird durch das NMR-Spektrum sowie durch Elementaranalyse als N-Allyl-2,6-dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin identifiziert.

Analyse für $C_{12}H_{15}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	51,24%	51,46%
H	5,38%	5,32%
N	14,94%	14,69%

Beispiel 21

2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-methylanilin

Aus 5,8 g (0,024 M) 2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxyanilin (Beispiel 2) und 1,15 g (0,024 M) einer 50prozentigen Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl wird eine Suspension in 50 ml Dimethylformamid hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, und während dieser Zeit steigt die Reaktionstemperatur auf 50 °C. Sodann gibt man unter kontinuierlichem Rühren über eine Zeitdauer von 30 Minuten 6,76 g (0,048 M) Methylodid zu, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches ohne äußeres Erhitzen auf etwa 90 °C steigt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf dünnschichtchromatographisch untersucht, wobei sich ergibt, dass kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden ist. Man lässt das Reaktionsproduktgemisch daher abkühlen, verdünnt es mit wässriger Chlorwasserstoffsäure und Toluol, trennt die organische Schicht ab und trocknet sie über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Das Trocknungsmittel wird abfiltriert und das Filtrat über eine mit Magnesiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule unter Verwendung von Toluol als Eluiermittel chromatographiert. Aus der Säule kommen gleichzeitig zwei Produkte. Das hierdurch erhaltene Gemisch aus zwei Verbindungen wird in einem Gemisch aus 75% Benzol und 25% Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) gelöst und erneut über eine mit Magnesiumsilicatgel (Florisil) gefüllte Säule chromatographiert. Die aus der Säule kommenden Fraktionen werden gesammelt und durch die NMR-Spektren überwacht. Das gewünschte Produkt wird dabei als zweites Produkt von der Säule eluiert. Diejenigen Fraktionen, die das gewünschte Produkt enthalten, werden vereinigt und unter Vakuum eingeeengt, worauf man den dabei erhaltenen Rückstand aus Petrolether (Siedepunkt 60 bis 71 °C) umkristallisiert. Auf diese Weise gelangt man zu 0,7 g

Produkt, das bei etwa 85 bis 87 °C schmilzt. Aufgrund eines NMR-Spektrums sowie einer Elementaranalyse handelt es sich dabei um 2,6-Dinitro-4-ethyl-N-methoxy-N-methylanilin.

Analyse für $C_{10}H_{13}N_3O_5$:

	berechnet	gefunden
C	47,06%	47,05%
H	5,13%	4,98%
N	16,46%	16,70%

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen können nach in der Agrochemie üblichen Methoden als Herbizide verwendet werden. Hierzu formuliert man die vorliegenden Verbindungen zu den entsprechenden Mitteln, die zusätzlich zum substituierten 2,6-Dinitroanilin zweckmässigerweise noch einen oder mehrere Hilfsstoffe enthalten, wie Wasser, Polyhydroxyverbindungen, Erdöldestillate oder sonstige Dispersionsmedien, oberflächenaktive Dispergiemittel, Emulgiermittel und feinverteilte inerte Feststoffe. Die Konzentration des substituierten 2,6-Dinitroanilins in diesen Mitteln kann verschieden sein, und zwar je nach dem, ob man ein emulgierbares Konzentrat oder ein benetzbares Pulver haben möchte, wobei anschliessend eine Verdünnung mit weiterem inertem Träger, wie Wasser, zur Bildung des fertigen Behandlungsmittels erfolgt, oder ob das Mittel direkt als Staub auf die Pflanzen aufgebracht werden soll.

Zur Formulierung entsprechender Behandlungsmittel bildet man daher zweckmässigerweise zuerst ein flüssiges oder festes Konzentrat, das man anschliessend auf die gewünschte Gebrauchskonzentration verdünnt. Emulgierbare flüssige Konzentrate lassen sich beispielsweise herstellen, indem man 1 bis 30 Gewichtsprozent des jeweiligen Wirkstoffes und ein Emulgiermittel in eine geeignete mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigkeit einträgt. Die hiernach erhaltenen Konzentrate lassen sich dann mit Wasser weiter zu Sprühgemischen verdünnen, die die Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen haben. Solche Sprühgemische enthalten den jeweiligen herbiziden Wirkstoff, ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, ein Emulgiermittel sowie Wasser. Als Emulgiermittel eignen sich für diesen Zweck nichtionische Emulgiermittel, ionische Emulgiermittel oder Gemische hieraus, und Beispiele hierfür sind Kondensationsprodukte von Alkylloxiden mit Phenolen und organischen Säuren, Polyoxyethylenderivate von Sorbitanestern, wie Polyoxyethylensorbitanmonooleat oder Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, komplexe Etheralkohole, wie Polyglykolethersulfonat, oder ionische Aralkylsulfonatverbindungen, wie Alkylamindodecylbenzolsulfonat.

Beispiele für geeignete, mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigkeiten sind aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe und Gemische hieraus, beispielsweise Erdöldestillate.

Feste konzentrierte Gemische lassen sich herstellen, indem man 1 bis 90 Gewichtsprozent des jeweiligen substituierten 2,6-Dinitroanilins in einen feinverteilten inerten Feststoff als Träger einarbeitet, wie Bentonit, Fullererde, Diatomeenerde, Siliciumdioxid, Blähglimmer, Talkum oder Kalk. Zusammen mit dem substituierten 2,6-Dinitroanilin können in den festen Träger auch Dispergiemittel und/oder Netzmittel eingearbeitet werden, um auf diese Weise benetzbare Pulverkonzentrate zu bilden, und zwar in Konzentrationen von 1 bis 75 Gewichtsprozent, die sich anschliessend in Wasser oder einem sonstigen hydroxylgruppenhaltigen Träger zur Bildung von Sprühlösungen dispergieren lassen.

Beispiele hierzu geeigneter oberflächenaktiver Mittel sind kondensierte Arylsulfonsäuren und Natriumsalze hiervon, Natriumlignonsulfonat, Alkylarylpolyetheralkohole, sulfonierte nichtionische Gemische oder anionische Netzmittel.

Streugranulate lassen sich unter Verwendung von calciniertem Attapulgiton als festem Verdünnungsmittel herstellen. Trockendispersionen können auf herbizid inerten Trägern hergestellt werden, wie Vermiculit oder Torfmoos.

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen lassen sich zur Behandlung einer mit Unkrautsamen infizierten Bodenfläche oder Stelle in Form einer Staubzubereitung, Granulatformulierung oder Sprühlösung verwenden, die als herbiziden Wirkstoff jeweils eine oder mehrere der vorliegenden neuen Verbindungen enthalten. Typische Bodenflächen, die sich auf diese Weise behandeln lassen, sind Ackerflächen, auf denen Nutzpflanzen wachsen, sowie verschiedene andere Stellen, wie Kies- oder Schotterfahrbahnen, Tontennisplätze, Gehwege oder Strassenböschungen, an denen Unkräuter beseitigt werden sollen. Die Auftragsmengen für die jeweiligen Verbindungen sind bei Einsatz auf dem freien Feld selbstverständlich grösser als die oben für das Treibhaus angegebenen erforderlichen Mengen. Verwendet man die erfindungsgemässen Verbindungen auf diese Weise in der Praxis, dann erfolgt dies durch bekanntes Versprühen, Verstäuben oder Verteilen entsprechender wirkstoffhaltiger Mittel auf die jeweils zu behandelnde Fläche in Wirkstoffmengen von 1,12 bis 36 kg/ha oder erforderlichenfalls sogar auch etwas darüber, beispielsweise einer Menge von 56 kg Wirkstoff pro ha.

Die erfindungsgemässen neuen Verbindungen sind, wie bereits oben erwähnt, als Herbizide wirksam. Die herbizide Wirksamkeit dieser Verbindungen ist anhand der im folgenden angegebenen Untersuchungen belegt worden.

Untersuchung 1

Für diese Untersuchungen verwendet man als Erde ein Gemisch aus einem Teil Mauer sand und einem Teil zerkleinertem Mutterboden. Für die jeweiligen Anpflanzungen gibt man die Erde in entsprechende Pikierkästchen aus Metallblech (Länge 31,5 cm, Breite 21,5 cm, Tiefe 8 cm), die am Boden zur Drainage Löcher und Rinnen haben. Jedes Pikierkästchen füllt man zu zwei Drittel mit Erde, worauf man die Erde nivelliert und eindämmt. Alle Samen werden in Reihen senkrecht zur Längsachse der Pikierkästchen gesetzt, und zwar eine Samenart pro Reihe. Die grossen Samenkörner von Purpurwinde und Mais pflanzt man in etwa 1 cm tiefe Reihen, die man mit einer Handpresse zieht. Die restlichen Samen, nämlich alle kleinen Samenkörner, werden gesät, indem man die Samen in Reihen auf die Oberfläche der in den Pikierkästchen befindlichen Erde streut, worauf man alle Samen in einer Höhe von etwa 0,5 bis 1,0 cm mit gesiebter Erde überdeckt. Die pro Pflanzenart verwendete Menge an Samenkörnern und die jeweiligen Pflanzenarten gehen aus folgender Aufstellung hervor:

- A – Mais (*Zea mays*) 4
- B – Blutfingerhirse (*Digitaria sanguinalis*) 350
- C – Ackerfuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*) 350
- D – Futterhirse (*Setaria italica*) 200
- E – Indianische Malve (*Abutilon theophrasti*) 100
- F – Purpurwinde (*Ipomoea purpurea*) 25
- G – Zinnie (*Zinnia elegans*) 20

Während des ersten Bewässerns nach dem Säen der Saatkörner behandelt man jedes Pikierkästchen mit 2,5 g einer Düngemittelösung. Die für die Nachaufaufuntersuchungen verwendeten Pikierkästchen werden 10 bis 13 Tage vor der eigentlichen Behandlung bepflanzt und dann bis zum Tag der Behandlung in einen Wachsraum gegeben. Auf die Pikierkästchen lässt man je nach der Lichtintensität täglich 12

bis 18 Stunden Licht einwirken, und man hält sie bei einer Temperatur von 23 bis 27 °C. Die für die Voraufaufuntersuchungen verwendeten Pikierkästchen bepflanzt man am gleichen Tag, an dem man sie auch entsprechend behandelt.

5 Nach erfolgter Behandlung werden alle Pikierkästchen in ein Treibhaus gebracht.

Die für diese Untersuchungen verwendeten Verbindungen werden in Mengen von 8,96 kg/ha angewandt. Die Formulierung eines derartigen Mittels (8,96 kg/ha) erfolgt durch 10 Lösen von 120 mg des jeweiligen Wirkstoffs in 2,5 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Aceton und Ethylalkohol in einem Verhältnis von 1 : 1 zusammen mit einer kleinen Menge Toximul R und Toximul S. Die so erhaltene Lösung wird dann mit deionisiertem Wasser auf ein Gesamtvolumen von 15 25 ml verdünnt. Bei Toximul R und Toximul S handelt es sich um oberflächenaktive Gemische auf Basis von Sulfonaten und nichtionischen Verbindungen, und diese Produkte sind von Stepan Chemical Company, Northfield, Illinois, erhältlich.

20 Der Auftrag der so gebildeten herbiziden Mittel auf jedes Pikierkästchen erfolgt unter Verwendung eines modifizierten DeVilbiss-Atomisators, an den eine Luftquelle angeschlossen ist. Bei den Voraufaufuntersuchungen versprüht man die jeweiligen herbiziden Mittel auf die Oberfläche der in 25 dem Pikierkästchen befindlichen Erde nach dem Säen der Saat. Bei den Nachaufaufuntersuchungen versprüht man die jeweiligen herbiziden Mittel auf das Blattwerk der Pflanzen 10 bis 13 Tage nach dem Säen der Saat, aus der die Pflanzen wachsen. Jedes Pikierkästchen behandelt man mit 30 12,5 ml des jeweils zu untersuchenden Mittels. Dies ergibt eine Auftragsmenge von 8,96 kg/ha.

Nach erfolgter Behandlung stellt man alle Behälter in das Treibhaus und bewässert sie je nach der jeweiligen Jahreszeit erforderlichenfalls 12 bis 13 Tage nach erfolgter Behandlung. Im Anschluss daran unterzieht man jede Pflanzenart 35 einer Beurteilung der herbiziden Wirkung. Für diese Beurteilung bedient man sich folgender, von 1 bis 5 reichender Beurteilungsskala:

- 1 = keine Schädigung
- 2 = leichte Schädigung
- 3 = mittlere Schädigung
- 4 = starke Schädigung
- 5 = Abtötung

In der folgenden Tabelle sind die bei der Untersuchung einiger erfindungsgemässer Verbindungen erhaltenen Ergebnisse 45 zusammengefasst. In Spalte 1 dieser Tabelle ist die jeweils verwendete Verbindung durch die Angabe der jeweiligen Beispielsnummer identifiziert, aus Spalte 2 der Tabelle geht die Auftragsmenge in kg/ha hervor, in der man die jeweiligen Behälter mit dem jeweiligen Wirkstoff behandelt, und in den 50 Spalten 3 bis 9 sind die Beurteilungswerte für die jeweilige Schädigung der einzelnen Pflanzensetzlinge angeführt.

Die für die Untersuchungen verwendeten Pflanzen werden durch die später erläuterten Buchstaben aus dem Alphabet 55 identifiziert.

Untersuchung 2

Weitere Untersuchungen bestimmter Verbindungen, die unter die oben angegebene allgemeine Formel fallen, bezüglich 60 ihrer Eignung als Voraufaufherbizide, werden gegenüber einem breiteren Spektrum von Pflanzen durchgeführt. Die für diese Untersuchungen verwendeten Pflanzenarten werden in die gleichen Pikierkästchen aus galvanisiertem Metallblech gepflanzt, wie sie auch bereits bei der vorherigen 65 Untersuchung 1 verwendet worden sind, wobei man ebenfalls die gleiche Erde verwendet. Jedes Pikierkästchen wird zu $\frac{2}{3}$ mit Erde gefüllt, worauf man die Erde ebenfalls wiederum nivelliert und eindämmt. Bei diesen Voraufaufuntersu-

Tabelle I

Verbindung	Auftragmenge in kg/ha	Beurteilung der Pflanzenschädigung							Nachauflauf						
		A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
2	8,96	1	4	4	4	1	1	1	2	5	5	5	4	3	3
3	8,96	1	5	5	4	1	1	1	2	5	4	5	3	3	—
5	8,96	1	2	2	3	1	1	1	1	3	2	2	2	2	2
6	8,96	1	4	4	3	3	2	1	3	4	4	4	3	3	3
7	8,96	4	4	3	4	3	3	2	3	4	4	3	4	3	3
8	8,96	4	5	4	5	3	3	2	2	4	4	4	3	3	2
10	8,96	1	2	2	2	1	1	1	1	2	2	1	2	1	1
11	8,96	2	3	2	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
13	8,96	1	2	3	3	1	1	—	1	3	2	2	1	2	1
14	8,96	1	2	1	2	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1
15	8,96	1	2	2	2	1	1	1	2	3	2	1	1	2	—
16	8,96	3	3	2	4	2	2	—	2	3	2	2	2	2	2
17	8,96	2	4	3	3	3	1	1	3	5	4	5	3	3	—
18	8,96	1	4	3	3	3	2	1	3	5	4	4	4	4	3
19	8,96	1	4	2	3	3	1	1	2	5	5	5	3	2	3
21	8,96	1	4	3	4	2	1	1	2	4	5	3	3	3	2

chungen arbeitet man bei jeder Auftragsmenge für die jeweilige Verbindung mit zwei Pikierkästchen, die jeweils 10 Indikatorarten enthalten. Die Samen der einzelnen Pflanzenarten werden in Reihen parallel zur Längsachse der Pikierkästchen gesät, und zwar eine Pflanzenart auf jeweils eine halbe Reihe, wobei man im übrigen genauso vorgeht wie bei der vorherigen Untersuchung 1. Die hierzu verwendeten Pflanzenarten und die jeweils eingesetzten ungefähren Mengen an Saatkörnern gehen aus folgender Aufstellung hervor:

- A – Mais (*Zea mays*) 4
- B – Baumwolle (*Gossypium hirsutum*) 6
- C – Sojabohne (*Glycine max*) 6
- D – Weizen (*Triticum aestivum*) 40
- E – Alfalfa (*Medicago sativa*) 100
- F – Zuckerrübe (*Beta vulgaris*) 25
- G – Reis (*Oryza sativa*) 46
- H – Gurke (*Cucumis sativus*) 8
- J – Tomate (*Lycopersicon esculentum*) 30
- K – Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*) 50
- L – Weisses Gänsefuss (*Chenopodium album*) 100
- M – Blutfingerhirse (*Digitaria sanguinalis*) 100
- N – Senf (*Brassica juncea*) 50
- O – Ackerfuchsschwanz (*Amaranthus retroflexus*) 150
- P – Futterhirse (*Setaria italica*) 100
- Q – Windhafer (*Avena fatua*) 25
- R – Indianische Malve (*Abutilon theophrasti*) 25
- S – Gewöhnlicher Stechapfel (*Datura stramonium*) 25
- T – Purpurwinde (*Ipomoea purpurea*) 15
- U – Zinnie (*Zinnia elegans*) 20

25 Für die vorliegenden Voraufaufuntersuchungen bepflanzt man die Pikierkästchen am gleichen Tag, an dem man auch die Behandlung mit Wirkstoff durchführt, wobei man die Samenkörner in einer Höhe von 0,5 bis 1,0 cm mit Erde überdeckt. Die Formulierung der Chemikalien erfolgt wie bei der Untersuchung 1 beschrieben, wobei man dann durch Serienverdünnung die jeweils gewünschten Konzentrationen der Versuchslösungen bildet, die die gewünschte Auftragsmenge ergeben. Der Wirkstoffauftrag erfolgt unter Verwendung eines modifizierten DeVilbiss-Atomisators, 30 an den eine Luftquelle angeschlossen ist. Jedes Pikierkästchen erhält 12,5 ml Sprühlösung. Nach erfolgter Behandlung gibt man die Pikierkästchen ins Treibhaus.

Die Beurteilung der durch die einzelnen Chemikalien hervorgerufenen herbiziden Wirkung wird etwa 18 bis 21 35 Tage nach erfolgter Voraufaufbehandlung vorgenommen. Das Ausmass der dabei auftretenden Pflanzenschädigung wird wiederum nach einer von 1 bis 5 reichenden Beurteilungsskala, und somit wie bereits bei der Untersuchung 1, ermittelt.

45 Aus der folgenden Tabelle II gehen die bei der Voraufaufuntersuchung der genannten Verbindungen gegenüber Nutzpflanzen, Gräsern und breitblättrigen Unkräutern erhaltenen Ergebnisse hervor. In dieser Tabelle sind in Spalte 1 die jeweils verwendeten Verbindungen identifiziert, in Spalte 2 die Auftragsmengen in kg/ha angegeben, mit denen jedes 50 Pikierkästchen mit Wirkstoff behandelt worden ist, und in den restlichen Spalten die Schädigungswerte für die jeweiligen Pflanzensetzlinge angeführt.

Tabelle II
Beurteilung der Pflanzenschädigung bei Voraufauf

Verbindung	Auftragmenge in kg/ha	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
2	2,24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	2	2	1	1	1	1	1
	4,48	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	3	4	2	4	3	1	1	1	1	1
3	2,24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	2	3	1	3	2	1	2	1	1	1
	4,48	1	1	1	1	1	1	1	2	2	4	3	4	1	4	3	1	2	2	1	1
6	1,12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	2	1	2	2	1	1	1	1	1
	2,24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	2	4	1	3	3	1	1	1	1	1
	4,48	1	2	1	1	1	2	1	1	3	4	3	5	2	4	4	1	2	1	1	1

Tabelle II (Fortsetzung)
Beurteilung der Pflanzenschädigung bei Voraufbau

Verbindung	Auftragmenge in kg/ha	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
7	1,12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	4	1	3	3	1	1	1	1	1
	2,24	1	1	1	1	1	2	1	2	1	4	4	5	1	3	3	3	2	1	1	1
	4,48	1	1	1	2	2	3	2	2	3	4	4	5	2	4	4	4	2	2	2	2
8	1,12	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	1	1	2	2	1	1	1	1
	2,24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	5	1	2	3	3	2	1	1	1
	4,48	2	1	1	2	1	3	1	2	2	5	5	5	2	4	4	4	3	2	1	1
21	2,24	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2	1	1	1	1
	4,48	1	1	1	1	2	2	1	1	1	4	2	4	1	3	3	2	2	1	1	1

Untersuchung 3

Die gleichen Verbindungen wie sie nach der Untersuchung 2 untersucht worden sind sowie einige zusätzliche Verbindungen werden ferner auch hinsichtlich ihres Verhaltens als Nachaufbauherbizide gegenüber den sieben bei der Untersuchung 1 angegebenen Pflanzenarten untersucht, wobei man nach der bereits bei der Untersuchung 1 beschriebenen Nachaufbauuntersuchung arbeitet.

Die herbizide Wirksamkeit der einzelnen Verbindungen beurteilt man 12 bis 14 Tage nach dem Nachaufbauauftrag. Das Ausmass der dabei erzielten Pflanzenschädigung wird wie bei den vorhergehenden Untersuchungen wiederum nach einer von 1 bis 5 reichenden Beurteilungsskala ermittelt.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle III hervor.

Tabelle III
Beurteilung der Pflanzenschädigung bei Nachaufbau

Verbindung	Auftragmenge in kg/ha	A	B	C	D	E	F	G
2	1,12	2	3	3	3	1	2	2
	2,24	2	4	4	3	2	3	2
	4,48	2	4	4	3	2	3	3
3	1,12	1	3	2	4	2	2	2
	2,24	2	3	3	3	1	1	2
	4,48	1	4	4	4	2	2	2
6	1,12	1	2	1	1	1	1	1
	2,24	1	2	2	2	1	1	1
	4,48	2	2	3	3	2	2	2
7	1,12	1	2	1	1	1	1	1
	2,24	1	2	1	2	1	1	1
	4,48	2	3	2	2	3	2	2
8	1,12	1	2	1	1	1	1	1
	2,24	2	2	1	2	1	1	1
	4,48	1	3	3	2	1	2	1
17	1,12	1	2	1	1	1	1	2
	2,24	2	2	2	3	2	2	2
	4,48	2	2	3	3	3	2	2
18	1,12	2	2	2	2	2	1	1
	2,24	2	3	3	3	3	2	2
	4,48	2	4	3	4	4	3	3
19	1,12	1	2	2	2	2	1	2
	2,24	2	3	2	3	3	2	2
	4,48	2	3	3	3	3	2	2
21	2,24	1	2	2	1	1	1	1
	4,48	2	3	4	3	2	2	2

Die aus den obigen Tabellen hervorgehenden Ergebnisse zeigen, dass die vorliegenden Verbindungen herbizid wirksam sind.