**Ausschliessungspatent**

ISSN 0433-6461

(11)

0152 904Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum PatentgesetzInt.Cl.³

3(51) A 01 N 47/10

A 01 N 43/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) AP A 01 N/ 223 768
31) EA-198(22) 08.09.80
(32) 10.09.79(44) 16.12.81
(33) HU

- 71) ÉSZAKMAGYARORSZGI VEGYIMUEVEK; HU;
 72) BÁRTFEI, ANGÉLA; DOMBAY, ZSOLT, DIPL. -CHEM.; DUDÁS, JULIANNA, DIPL. -CHEM.;
 GREGA, ERZSEBET, DR., DIPL. -CHEM.; HU;
 NAGY, JÓZSEF, DR., DIPL. -ING. LANDWIRTSCH.; ROKONAY, ÉVA, DIPL. -ING. CHEM.;
 RÓZSA, LÁSZLÓ, DR., DIPL. -CHEM.; SZITA, ISTVÁN, DR., DIPL. -ING. CHEM.; HU;
 TÓTH, ISTVÁN, DIPL. -CHEM.; HU;
 73) ÉSZAKMAGYARORSZGI VEGYIMUEVEK; HU;
 74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

54) HERBIZIDE MITTEL

(57) Zweikomponentige herbizide Mittel. Die erfindungsgemässen Mittel enthalten 20 bis 90 Gew.-% an den Verbindungen der allgemeinen Formel (I), worin R_1 und R_2 C_{1-6} -Alkyl oder -Cykloalkyl, oder zusammen eine Hexamethylengruppe bedeuten und der allgemeinen Formel II, worin R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Chlor bedeuten, sowie 0 bis 70 Gew.-% an flüssigen Verdünnungsmitteln und 5 bis 10 Gew.-% an oberflächenaktiven Mitteln. - Formel I und II -

223 768 -1-

Berlin, 29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

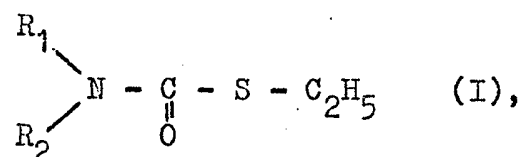
Herbizide Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft zweikomponentige herbizide Mittel für die Anwendung in der Landwirtschaft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Unter den herbiziden Mitteln sind die Thiolcarbamate der allgemeinen Formel I



worin R_1 und R_2 C_{1-6} -Alkyl oder-Cycloalkyl oder zusammen eine Hexamethylengruppe bedeuten, sowie deren Kombinationen mit anderen Herbiziden, z. B. mit Triazinen und Piridazonderivaten, bekannt.

Die Thiolcarbamate der allgemeinen Formel I sowie die diese Wirkstoffe enthaltenden Mittel sind beispielsweise in den US-PS 2 913 327, 3 037 853, 3 175 897, 3 185 720, 3 198 786 und 3 582 314 sowie in den HU-PS 157 558 und 160 635 beschrieben.

Die Verwendung von Thiolcarbamaten allein hat sich praktisch nicht verbreitet, da sie hauptsächlich einkeimblättrige Unkräuter vernichten und die Kulturpflanzen schädigen. Falls diese Mittel in dem empfohlenen Konzen-

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 /18

- 2 -

trationen zum Vernichten der verschiedenen Unkräuter angewandt werden, erfolgt in wesentlichem Maße die Mißbildung sowie die Verkümmern der Kulturpflanzen. Infolge der Schädigung der Kulturpflanzen vermindert sich der Ernteertrag.

Die Kombination der Thiolcarbamate mit Triazinen hat sich praktisch auch nicht verbreitet, weil sich resistente Unkrautarten gegen die herbiziden Wirkstoffe vom Typ Triazin bilden und der Abbau der Triazine im Boden langsam ist, sie häufen sich zusammen, und so ist ihre Verwendbarkeit beschränkt. Die Thiolcarbamate beschädigen weiterhin die Kulturpflanzen.

Zur Bekämpfung dieser Hindernisse wurden die Saatgüter der Kulturpflanzen vor ihrer Pflanzung mit Abwehrstoffen behandelt (US-PS 3 131 509 und 3 564 768). Diese Abwehrstoffe sind aber nicht wirksam genug, so haben sie sich nicht verbreitet.

Später wurden wegen der schädigenden Wirkung der allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen angewandten Thiolcarbamate und/oder zur Steigerung der Widerstandsfähigkeit der Pflanzen Antidoten verwandt. Solche antidotierende Mittel enthaltenden Herbizide vom Typ Thiolcarbamate sind in den HU-PS 165 736, 168 977 und 170 214 beschrieben. Der Nachteil der Thiolcarbamate, die nur Antidoten enthalten, ist, daß sie nur die einkeimblättrigen Unkräuter vernichten, die Vernichtung von zweikeimblättrigen Unkräutern ist unsicher.

Die Hexamethylenimidderivate der allgemeinen Formel II

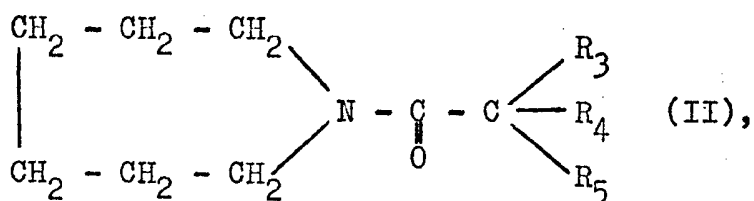
223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 3 -



worin R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Chlor stehen, sind als Herbizide entweder in sich oder in Kombinationen nicht bekannt.

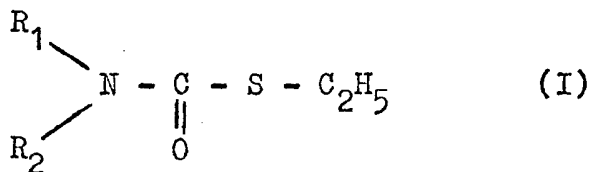
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln mit verbesserter herbizider Wirkung, breitem Selektivitätsspektrum und guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, zweikomponentige herbizide Mittel mit den gewünschten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Erfindungsgemäß enthalten die aus zwei Komponenten bestehenden neuen herbiziden Mittel die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II



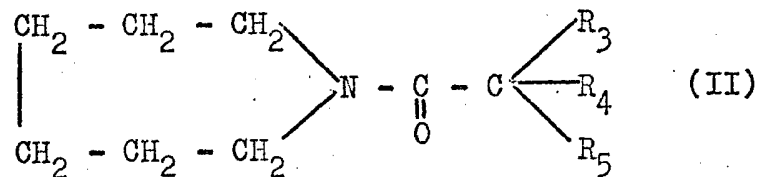
223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 4 -



worin

R_1 und R_2 C_{1-6} -Alkyl oder -Cycloalkyl oder zusammen eine Hexamethylengruppe bedeuten und

R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Chlor bedeuten.

Es wurde nun gefunden, daß das herbizide Mittel, welche die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II, worin R_1 und R_2 C_{1-6} -Alkyl oder -Cycloalkyl oder zusammen eine Hexamethylengruppe bedeuten, und R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Chlor stehen, in einem Verhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 1 enthält, in einer Aufwandmenge von 3 bis 15 kg/ha sowohl die einkeimblättrigen (*Avena fatua*, *Cynodon dactylon*, *Digitaria* ssp., *Echinochloa* ssp., *Eleusine* ssp., *Eragrostis* ssp., *Lolium* ssp., /multi-florum/, *Poa* ssp. /annua/, *Setaria* ssp., *Sorghum halepense*), als auch die zweikeimblättrigen Unkräuter (*Amoranthus* ssp., *Chenopodium album*, *Laminum amplexicoules*, *Linum Usitatissimum*, *Polygonum* ssp., *Plantago lanceolata*, *Portulaca oleracea*, *Spergula arvensis*, *Stellaria media*, *Solomon nigrum*, *Ambrosia* ssp.) vernichten sowie auch ohne Zugabe von bekannten antidotierenden Mitteln die Kulturpflanzen nicht beschädigen.

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 5 -

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Zur biologischen Wirkungsuntersuchung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel wurden als Testpflanzen die hybriden Maisse (*Zea mays* /L/) von den Typen MVFV-26 und MVTC-596 angewandt. Unter den Kulturpflanzen sind diese Maisse bezüglich der Thiolcarbamatverbindungen die empfindlichsten, und die Thiolcarbamatverbindungen enthaltenden herbiziden Mittel werden am meisten auf diesem Gebiet angewandt.

Die biologische Wirkung des erfindungsgemäßen Mittels wurde sowohl in Gefäßen als auch in Petrischalen in dem Agar-Agar-Biotest untersucht.

Die Untersuchungen in den Gefäßen wurden in folgender Weise durchgeführt:

In Plastikgefäßen mit einer Oberfläche von $1,2 \text{ dm}^2$ wurden je 500 g des auf einem Sieb mit einem Durchmesser von 2 mm durchgeworfenen Bodens eingewogen. Darauf wurden 4 Körner des hybriden Maises (*Zea mays* /L/) vom Typ MVFV-26 sowie je 0,3 g der Unkrautsamen von den *Polygonum* ssp., *Setaria* ssp. und vom *Plantago lanceolate* gesät. Darauf wurde noch 100 g des Bodens gelegt, danach mit dem erfindungsgemäßen Mittel behandelt. Nach der Behandlung wurden in jedes Gefäß weitere 200 g des Bodens eingewogen. Während der Versuche waren die Tagesdurchschnittstemperatur $24,3^\circ \text{C}$ und die relative Tagesdurchschnittsfeuchtigkeit 54,8 %. Die Pflanzen wurden unter Benutzung von künstlichen Höhensonnen von 400 W und unter Verwendung einer Beleuchtungsperiode von 12 Stunden gezüchtet. Der Wasserverlust wurde täglich ersetzt. Die

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 6 -

Versuche wurden am 14. Tag ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben..

Tabelle 1

Behandlung	Absproßlänge		Frissblattgewicht	
	cm	%	g	%
unbehandelte Kontrolle	40,2	100	6,8	100
A ₁	38,1	94,7	6,8	100
B ₁	34,5	85,8	5,9	86,8
SD p = 5 %	± 18,6		± 24,6	

A₁ = 5,6 kg/ha N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat
 + 0,56 kg/ha N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid
 B₁ = 5,6 kg/ha N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat
 + 0,56 kg/ha N-(Trichlor-acetyl)-hexamethylen-imid

Nach der Behandlung mit der Wirkstoffkombination "A₁" ist der Mais unbeschädigt und gesund, im Falle der Behandlung mit der Wirkstoffkombination "B₁" erfolgte aber in kleinem Maße eine Deformation und Windung.

Der Agar-Agar-Biotest wurde in folgender Weise durchgeführt:

In Petrischalen wurden je 300 g einer Agar-Agar-Nährstofflösung (0,4 %ige) und das Gemisch der entsprechenden Dosen der Kombinationen "A₂" und "B₂" eingewogen. Auf die Oberfläche des ausgegossenen und sich befestigten Nährbodens wurden je 6 Körner des hybriden Maises (Zea mays /L/) vom Typ MVFV-26 gesät. Die Versuche wurden dreimal wiederholt.

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 7 -

Die Bewertungen erfolgten am 7. Tag. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Behandlung	Absprosslänge		Frissblattgewicht	
	cm	%	g	%
unbehandelte Kontrolle	10,7	100	1,7	100
A ₂	10,9	101,9	1,75	102,9
B ₂	6,9	64,5	1,55	91,2
SD p = 5 %	± 30,4		± 40	

A₂ = 0,56 kg/ha N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat

+ 0,056 kg/ha N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid

B₂ = 0,56 kg/ha N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat

+ 0,056 kg/ha N-(Trichlor-acetyl)-hexamethylen-imid

Versuche wurden durchgeführt, indem die biologische Wirkung der Wirkstoffkombinationen geprüft wurde, welche die Wirkstoffe, d. h. N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat und N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid und N,N-Hexamethylen-S-ethyl-thiolcarbamat und N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid in verschiedenen Verhältnissen enthielten. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

Die Testpflanzen wurden in Plastikgefäße eingewogenem Wiesenboden (Gesamtmenge 700 g) unter Benutzung von künstlichen Höhensonnen von 400 W und unter Verwendung einer Beleuchtungsperiode von 12 Stunden gezüchtet. Der Wasser-

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 8 -

verlust wurde bis 65 % der gesamten Wasserkapazität täglich ersetzt. In jedes Gefäß wurde 400 g des lufttrockenen, auf einem Sieb mit einem Durchmesser von 2 mm durchgeworfenen Bodens eingewogen. Die Unkrautsamen (*Echinocloa crus galli*, *Setaria glauca*, *Chenopodium album* und *Linum usitatissimum*) und die Kulturpflanze (hybrid Mais vom Typ MVTC-596) wurden danach in die Böden gesät. Darauf wurden je 200 g des Bodens gelegt, danach die entsprechenden Mengen der Herbizide aufgespritzt. Nach der Behandlung wurden noch je 100 g des Bodens in jedes Gefäß eingewogen. Die Auswertung erfolgte am 12. Tag, und die Absproßlänge und das Frissblattgewicht des Maises sowie das Frissblattgewicht der einkeimblättrigen und zweikeimblättrigen Unkräuter wurden gemessen. Die Ergebnisse wurden mit der Varianzanalyse geprüft. Tabelle 3 enthält die herbizide Wirkung und die Wirkung auf das Frissblattgewicht von N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid in sich, die Wirkung der Kombinationen sind in den Tabellen 4, 5 und 6 sowie 7 zusammengefaßt. Die Angaben wurden nach S. R. Colby (Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations, Weed, 15, 1, 20 - 22 /1967/) gerechnet.

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 9 -

Tabelle 3

Dosis von N-(Dichlor-acetyl)- hexamethylen-imid kg/ha	Frissblattgewicht		
	Mais	Einkeim- blättrige	Zweikeim- blättrige
		Unkräuter	
	%	%	%
unbehandelte Kontrolle	100	100	100
0,0049	96,5	44	31
0,049	78,5	52	43
0,098	95	47,5	49
0,196	89	66	43
0,392	88,5	57	52,5
0,784	84	74	43
1,568	80,5	74	62
3,136	77	46,5	30
4,900	73,5	37	35

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 10 -

Tabelle 4

Dosis von N,N-Di-n- propyl-S- ethyl-thiol- carbamat kg/ha	Dosis von N-(Dichlor- acetyl)- hexamethy- len-imid kg/ha	Mais Ab- sproß- länge %	Frissblattgewicht	
			Einkeim- blättrige Unkräuter %	Zweikeim- blättrige Unkräuter %
0	0	100	100	100
5,6	0	46,3	0	12,1
5,6	0,0056	60,8	0	15,5
5,6	0,056	65,0	0	11,5
5,6	0,112	62,6	0	18,4
5,6	0,224	65,9	0	12,1
5,6	0,448	85,5	0	0
5,6	0,896	97,9	0	13,8
5,6	1,792	94,4	0	7,5
5,6	3,584	94,7	0	8,6
5,6	5,6	88,5	0	12,7

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 11 -

Tabelle 5

Dosis von N,N-Di-n- propyl-S- ethyl-thiol- carbamat kg/ha	Dosis von N-(Dichlor- acetyl)- hexamethy- len-imid kg/ha	Zweikeimblätt- rige Unkräuter Frissblattgewicht			
		Mais berech- net %	gefunden %	berech- net %	gefunden %
0	0	100	100	100	100
5,6	0	64	64	12,1	12,1
5,6	0,112	51,5	68,7	4,4	18,4
5,6	0,224	54,0	63,2	2,9	12,1
5,6	0,448	54,6	87,4	9,2	0
5,6	0,896	58,0	88,2	7,8	13,8
5,6	1,792	55,5	75,7	8,7	7,5
5,6	3,584	51,5	81,2	5,7	8,6
5,6	5,6	51,5	75,7	6,4	12,7

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 12 -

Tabelle 6

Dosis von N,N-Di-n- propyl-S- ethyl-thiol- carbamat kg/ha	Dosis von N-(Dichlor- acetyl)- hexamethy- len-imid kg/ha	Mais Ab- sproß- länge %	Frissblattgewicht	
			Einkeim- blättrige Unkräuter %	Zweikeim- blättrige Unkräuter %
0	0	100	100	100
4,9	0	89,0	5,8	39,3
4,9	0,0049	88,6	0	26,7
4,9	0,049	93,6	0	28,9
4,9	0,098	96,0	0	36,2
4,9	0,196	99,1	7,7	18,5
4,9	0,392	95,3	9,6	6,7
4,9	0,784	90,0	0	23,8
4,9	1,568	92,5	0	28,9
4,9	3,136	92,5	0	16,2
4,9	4,9	87,7	7,7	18,4

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 13 -

Tabelle 7

Dosis von N,N-Di-n- propyl-S- ethyl-thiol- carbamat kg/ha	Dosis von N-(Dichlor- acetyl)- hexamethy- len-imid kg/hg	Mais Zweikeimblätt- rige Unkräuter			
		Frissblattgewicht			
		be- rechnet %	ge- funden %	be- rechnet %	ge- funden %
0	0	100	100	100	100
4,9	0	82,0	82,0	30,0	39,3
4,9	0,098	78,1	89,8	19,5	36,2
4,9	0,196	73,0	94,5	18,5	16,8
4,9	0,392	73,0	86,7	20,7	9,6
4,9	0,784	69,1	78,9	17,2	23,8
4,9	1,568	65,9	82,0	24,4	28,9
4,9	3,136	62,7	83,5	11,6	16,2
4,9	4,9	60,2	80,4	14,0	18,4

Aus den Angaben der Tabellen ist zu sehen, daß die erfindungsgemäßen Mittel sowohl die einkeimblättrigen als auch die zweikeimblättrigen Unkräuter in gutem Maße vernichten und die Kulturpflanzen nicht beschädigen. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln angewandten Verbindungen der allgemeinen Formel II, worin R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff oder Chlor stehen, können - ohne irgendeine Einschränkung - nach den folgenden Beispielen hergestellt werden.

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 14 -

Beispiel 1

19,6 g (0,25 Mol) Acetylchlorid wird mit 50 ml Aceton vermischt, danach in einen mit Thermometer, Rührer und Tropftrichter ausgerüsteten Kolben gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Gemisch von Kochsalz/Eis gekühlt. In den Tropftrichter wird dann das Gemisch von 50,58 g (0,51 Mol) Hexamethylen-imin und 50 ml Aceton gefüllt, danach dieses Gemisch bei einer Temperatur von 5 bis 10 °C unter Rühren dem Gemisch von Acetylchlorid und Aceton zugegeben. Nach der Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird während ca. 20 Minuten trockenes Chlorwasserstoffsäuregas durch das Reaktionsgemisch geleitet. Falls das Reaktionsgemisch nach der Bestimmung mit Dünnschichtchromatographie kein freies Hexamethylen-imin enthält, wird das Hexamethylen-imin-hydrochlorid aus dem Reaktionsgemisch durch Filtrieren, danach aus dem Filtrat das Aceton in Vakuum entfernt.

Das erhaltene N-Acetyl-hexamethylen-imid ist leicht gelbes, kristallines Material mit einem Schmelzpunkt von 85 bis 87 °C.

Ausbeute:	33,48 g, 95 % der Theorie
Analyse:	berechnet N % 9,92
	gefunden N % 9,98

Beispiel 2

28,23 g (0,25 Mol) Acetylchlorid wird bei Raumtemperatur in 50 ml Aceton gelöst, danach in einen mit Thermometer, Rührer und Tropftrichter ausgerüsteten Kolben gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird mit dem Gemisch von Kochsalz/Eis gekühlt. In den Tropftrichter wird dann das Gemisch von 50,58 g (0,51 Mol) Hexamethylen-imin und 50 ml Aceton gefüllt,

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 15 -

danach wird dieses Gemisch bei einer Temperatur von 5 bis 10 °C unter Rühren dem Gemisch von Acetylchlorid und Aceton zugegeben. Nach der Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang bei einer Temperatur von 10 bis 15 °C gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren in Eiswasser von ca. dreifacher Menge gegossen, danach wird die organische und die wäßrige Phase getrennt. Die wäßrige Phase wird mit der gleichen Menge von 0,1 N Chlorwasserstoffsäurelösung gewaschen und nach Ausscheidung getrennt. Die organische Phase wird nochmals mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist und danach über Natriumsulfat getrocknet. Das Aceton befindet sich dann in der wäßrigen Phase.

Das erhaltene N-(Chlor-acetyl)-hexamethylen-imid ist eine leicht gelbe Flüssigkeit mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,5064$; $n_D^{70} = 1,4889$.

Ausbeute: 41,68 g, 95 % der Theorie

Analyse:	berechnet	N %	7,97	Cl %	20,22
	gefunden	N %	7,92	Cl %	20,46

Beispiel 3

37 g (0,25 Mol) Dichlor-acetyl-chlorid wird bei Raumtemperatur in 50 ml Aceton gelöst, danach in einen mit Thermometer, Rührer und Tropftrichter ausgerüsteten Kolben gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Gemisch von Kochsalz/Eis gekühlt. In den Tropftrichter wird dann das Gemisch von 50,58 g (0,51 Mol) Hexamethylen-imin und 50 ml Aceton gefüllt, danach dieses Gemisch bei einer Temperatur von 5 bis 10 °C unter Rühren dem Gemisch von Dichlor-acetyl-chlorid und Aceton zugegeben. Nach der Beendigung

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 16 -

der Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang bei einer Temperatur von 10 bis 15 °C gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren in Eiswasser von ca. dreifacher Menge gegossen, danach das ausgeschiedene Produkt vom Wasser abgesaugt und mit 0,1 N Chlorwasserstoffsäurelösung suspendiert. Nach Ausscheidung wird die Chlorwasserstoffsäurephase abgesaugt, danach mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist und danach getrocknet.

Das erhaltene N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid befestigt sich schwer und ist ein leicht gelbes, pulveriges Material mit einem Schmelzpunkt von 52 bis 54 °C und mit einem Brechungsindex von $n_D^{70} = 1,5040$.

Ausbeute: 48,3 g, 92 % der Theorie

Analyse:	berechnet	N %	6,66	Cl %	33,80
	gefunden	N %	6,51	Cl %	33,85

Beispiel 4

45,5 g (0,25 Mol) Trichlor-acetyl-chlorid wird bei Raumtemperatur in 50 ml Aceton gelöst, danach in einen mit Thermometer, Rührer und Tropftrichter ausgerüsteten Kolben gefüllt. Das Reaktionsgemisch wird mit einem Gemisch von Kochsalz/Eis gekühlt. In den Tropftrichter wird dann das Gemisch von 50,58 g (0,51 Mol) Hexamethylen-imin und 50 ml Aceton gefüllt, danach dieses Gemisch bei einer Temperatur von 5 bis 10 °C unter Rühren dem Gemisch von Trichlor-acetyl-chlorid und Aceton zugegeben. Nach der Beendigung der Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang bei einer Temperatur von 15 bis 20 °C gerührt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren in Eiswasser von ca. dreifacher Menge gegossen, danach die organische und wässrige Phase getrennt. Die organische Phase

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 17 -

wird mit der gleichen Menge einer 0,1 N Chlorwasserstoffsäurelösung gewaschen und nach Ausscheidung getrennt. Die organische Phase wird nochmals mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral ist, danach über Natrium-sulfat getrocknet und filtriert. Das Aceton befindet sich in der wäßrigen Phase.

Das erhaltene N-(Trichlor-acetyl)-hexamethylen-imid ist eine bräunlich rote Flüssigkeit mit einem Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,5253$; $n_D^{70} = 1,5060$.

Ausbeute: 57,45 g, 94 % der Theorie

Analyse:	berechnet	N %	5,72	Cl %	43,55
		N %	5,36	Cl %	42,97

Die erfindungsgemäßen, zwei Komponenten enthaltenden herbiziden Mittel enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II in 20 bis 90 %. In den allgemeinen Formeln I und II bedeuten R_1 und R_2 C_{1-6} -Alkyl oder -Cycloalkyl, oder zusammen eine Hexamethylengruppe, R_3 , R_4 und R_5 sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff oder Chlor. Die erfindungsgemäßen Mittel werden in Form von emulgierbaren Konzentraten formuliert, da die Verbindungen der allgemeinen Formel I flüssig sind.

Während der Formulierung werden 19,8 bis 89 Gewichtsteile der Verbindung der allgemeinen Formel (I) eingewogen, danach dieser Verbindung 0 bis 70 Gewichtsteile eines Verdünnungsmittels, danach unter Rühren 0,2 bis 45 Gewichtsteile einer Verbindung der allgemeinen Formel II zugegeben. Als Verdünnungsmittel kommen vorzugsweise Kerosin, aliphatische und aromatische chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Dimethyl-formamid und Dimethyl-sulfoxyd in Frage. Das so erhaltene Gemisch wird bis zur vollen Lö-

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 18 -

sung gerührt, danach 5 bis 10 Gewichtsteile eines oberflächenaktiven Mittels zugegeben. Als oberflächenaktive Mittel kommen vorzugsweise die Gemische von anionischen und nicht-ionischen Tensiden, z. B. das Gemisch von Dodecyl-benzol-sulfonsäure-calciumsalz und von Polyoxy-alkyl-phenolen bzw. das Gemisch von Alkyl-aryl-sulfonsäure-calciumsalz und von Alkyl-phenol-polyglykol-ether in Frage. Falls das Gemisch nach Homogenisierung noch schwebende Verunreinigungen enthält, wird es filtriert. Die Formulierung wird ohne irgendeine Einschränkung mit den nachstehenden Beispielen illustriert.

Beispiel 5

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 102 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat mit einem Wirkstoffgehalt von 98 % und 68 g Kerosin eingewogen, danach unter Rühren 10 g N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylenimid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt, danach werden 8 g Atlos 3400 B und 12 g Atlox 4857 B als Emulgiermittel zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten lang nachgerührt, danach filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 110 g beträgt.

Atlox 3400 B und Atlox 4857 B bestehen aus einem Gemisch von Dodecyl-benzol-sulfonsäure-calciumsalz und von Polyoxy-ethylen-alkyl-phenolen.

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 19 -

Beispiel 6

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 163 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat mit einem Wirkstoffgehalt von 98 % und 20 g N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid eingewogen, danach das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt. Dem Reaktionsgemisch wird dann 20 g Emulsogen I-40 als Emulgiermittel zugegeben und noch 30 Minuten lang gerührt, danach filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 180 g beträgt.

Emulgiermittel Emulsogen I-40 besteht aus dem Gemisch von Alkyl-aryl-sulfonsäure-calciumsalz und von Alkyl-phenyl-polyglykol-ether.

Beispiel 7

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben wurden 146 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat mit einem Wirkstoffgehalt von 98 % und 20 g Kerosin eingewogen, danach unter Rühren 16 g N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt. Dem so erhaltenen Reaktionsgemisch wurden dann 8 g Tensiofix IS und 12 g Tensiofix AS als Emulgiermittel zugegeben, danach 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt, dann filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 159 g beträgt.

Emulgiermittel Tensiofix IS und Tensiofix AS bestehen aus einem Gemisch von anionischen und nichtionischen Tensiden.

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 20 -

Beispiel 8

Das emulgierbare Konzentrat wird analog zum Beispiel 7 hergestellt, doch verwendet man statt 20 g Kerosin 20 g Dichlorethan.

Beispiel 9

Das emulgierbare Konzentrat wird analog zum Beispiel 7 hergestellt, doch verwendet man statt 20 g Kerosin 20 g Dimethyl-formamid.

Beispiel 10

Das emulgierbare Konzentrat wird analog zum Beispiel 7 hergestellt, doch verwendet man statt 20 g Kerosin 20 g Xylol.

Beispiel 11

Das emulgierbare Konzentrat wird analog zum Beispiel 7 hergestellt, doch verwendet man statt 20 g Kerosin 20 g Chlorbenzol.

Beispiel 12

Das emulgierbare Konzentrat wird analog zum Beispiel 7 hergestellt, doch verwendet man statt 20 g Kerosin 20 g Dimethyl-sulfoxyd.

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 21 -

Beispiel 13

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 73 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat mit einem Wirkstoffgehalt von 98 % und 14 g Kerosin eingewogen, danach unter Rühren 8 g N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylen-imid zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt. Dem Reaktionsgemisch wird dann 6 g Emulsogen I-40 als Emulgiermittel zugegeben, danach 25 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt, dann filtriert.

Man erhält 100 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 80 g beträgt.

Beispiel 14

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 146 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat mit einem Wirkstoffgehalt von 98 % und 28 g Kerosin eingewogen, danach unter Rühren 14,6 g N-(Trichlor-acetyl)-hexamethylen-imid zugegeben und das erhaltene Reaktionsgemisch 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt. Diesem Reaktionsgemisch werden 12 g Emulsogen I-40 als Emulgiermittel zugegeben, danach 25 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt, dann filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 158 g beträgt.

Beispiel 15

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 146 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbamat mit

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 22 -

einem Wirkstoffgehalt von 98 % und 20 g Xylol eingewogen, danach unter Rühren 14,6 g N-(Chlor-acetyl)-hexamethylenimid zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt. Dem so erhaltenen Reaktionsgemisch werden 8 g Atlox 3400 B und 12 g Atlox 4857 B als Emulgiermittel zugegeben, danach 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt, dann filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 158 g beträgt.

Beispiel 16

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 146 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbammat mit einem Wirkstoffgehalt von 98 % und 20 g Xylol eingewogen, danach unter Rühren 14,6 g N-acetyl-hexamethylenimid zugegeben und das Reaktionsgemisch 40 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden dann 8 g Atlox 3400 B und 12 g Atlox 4857 B als Emulgiermittel zugegeben, danach 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt, dann filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 158 g beträgt.

Beispiel 17

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 150 g N,N-Hexamethylen-S-ethyl-thiolcarbammat und 18,5 g Kerosin eingewogen, danach unter Rühren 12 g N-(Dichlor-acetyl)-hexamethylenimid zugegeben und das Reaktionsgemisch 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 25 bis

223 768

29. 1. 1981

AP A 01 N / 223 768

58 042 / 18

- 23 -

30 °C gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden dann 4 g Atlox 3400 B und 16 g Atlox 4857 B als Emulgiermittel zugegeben, danach 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 25 bis 30 °C gerührt, dann filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 162 g beträgt.

Beispiel 18

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 150 g N,N-Hexamethylen-S-ethyl-thiolcarbammat und 28,5 g Xylol eingewogen, danach unter Rühren 92 g N-(Dichloracetyl)-hexamethylen-imid zugegeben und das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden dann 6 g Atlox 3400 B und 24 g Atlox 4857 B als Emulgiermittel zugegeben, danach 15 Minuten lang bei einer Temperatur von 35 bis 40 °C gerührt, dann filtriert.

Man erhält 300 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 242 g beträgt.

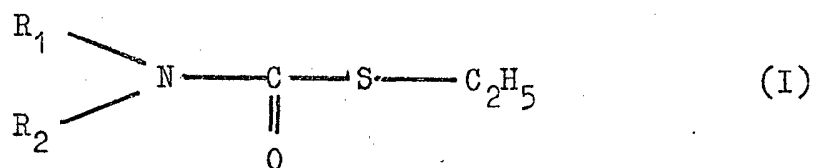
Beispiel 19

In einen mit Thermometer und Rührer ausgerüsteten Kolben werden 36,7 g N,N-Di-n-propyl-S-ethyl-thiolcarbammat und 140 g Kerosin eingewogen, danach unter Rühren 4 g N-(Dichloracetyl)-hexamethylen-imid zugegeben und das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C bei voller Lösung gerührt, dann filtriert.

Man erhält 200 g emulgierbares Konzentrat, dessen gesamter Wirkstoffgehalt 40,7 g beträgt.

Erfindungsanspruch

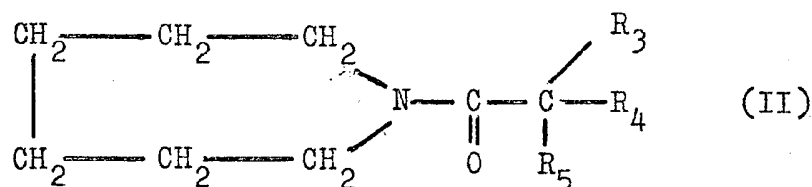
1. Zweikomponentige herbizide Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie 20 bis 90 Gew.-% an den Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

R_1 und R_2 C_{1-6} -Alkyl oder -Cycloalkyl, oder zusammen eine Hexamethylengruppe bedeuten

und (II)



worin

R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Chlor bedeuten,

sowie 0 bis 70 Gew.-% an flüssigen Verdünnungsmitteln und 5 bis 10 Gew.-% an oberflächenaktiven Mitteln enthalten.

2. Herbizide Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) in einem Verhältnis von 1 : 0,05 bis 1 : 1 enthalten.