



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: A 01 N 37/16
C 07 C 131/00

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



⑫ PATENTSCHRIFT A5

623 202

⑮① Gesuchsnummer: 8264/76

⑮② Anmeldungsdatum: 28.06.1976

⑮③ Priorität(en): 30.06.1975 GB 27482/75

⑮④ Patent erteilt: 29.05.1981

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.05.1981

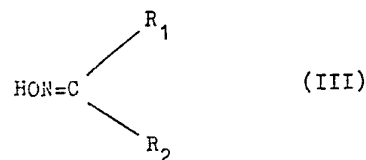
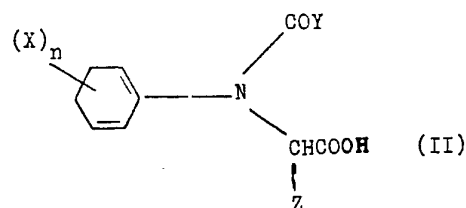
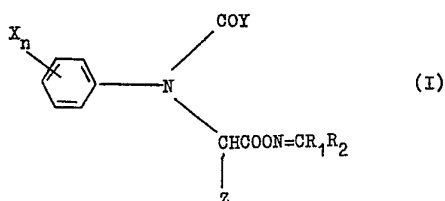
⑮⑦ Inhaber:
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag (NL)

⑮⑦② Erfinder:
Ernest Haddock, Sheerness/Kent (GB)
William John Hopwood, Borden,
Sittingbourne/Kent (GB)

⑮⑦④ Vertreter:
Kirker & Cie, Genève

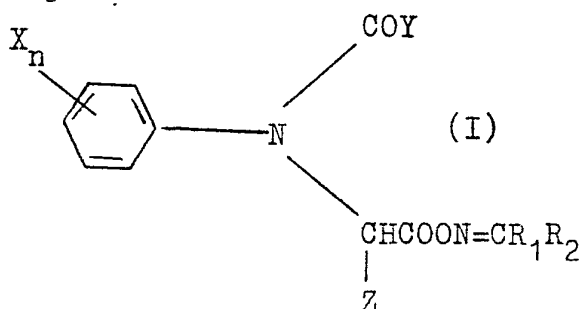
⑮⑤④ Herbizides Mittel, enthaltend N,N-disubstituierte Alaninderivate.

⑮⑦⑤ Verbindungen der Formel I, worin die Symbole die im Anspruch 1 definierten Bedeutungen haben, sind selektive Herbizide. Man stellt die Verbindungen der Formel I her, indem man solche der Formel II mit solchen der Formel III umsetzt.



PATENTANSPRÜCHE

1. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als Wirkstoffkomponente ein N,N-disubstituiertes Alaninderivat der allgemeinen Formel



enthält,

worin X, Y, Z, n und R₁ und R₂ folgende Bedeutung haben:

jedes einzelne X entspricht einem Wasserstoff-, Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 5;

Y entspricht einer gegebenenfalls substituierten Arylgruppe;

Z entspricht einer Alkylgruppe;

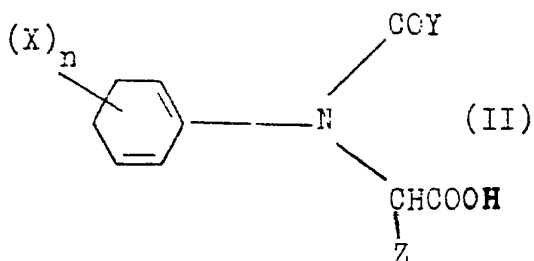
R₁ entspricht einer Acyl-, einer Carboxyl-, einer Alkoxy-carbonyl-, einer Aminocarbonyl-, einer Mono- oder Dialkylaminocarbonyl- oder Mono- oder Diarylaminocarbonylgruppe und

R₂ entspricht einer gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl-, Heterocycl-, Alkoxy-, Alkylthio- oder Acylgruppe.

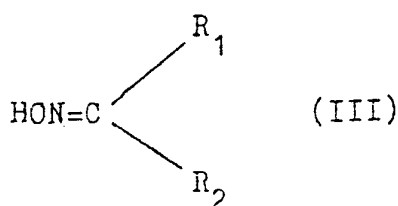
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel I X einem Chlor- oder Fluoratom entspricht und n gleich 1 oder 2 ist, während Y einer Phenyl- und Z einer Methylgruppe entsprechen.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ einer Acyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Aminocarbonylgruppe, einer mono- oder dialkylsubstituierten Aminocarbonylgruppe, worin jede Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält, einer Monoarylaminocarbonylgruppe oder einer Dihalogenphenylaminocarbonylgruppe entspricht, während R₂ einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einer Acylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einer Phenylgruppe, einer Benzylgruppe oder einer Alkoxy-, Alkylthio- oder Cyanoalkylthiogruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen entspricht.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel:



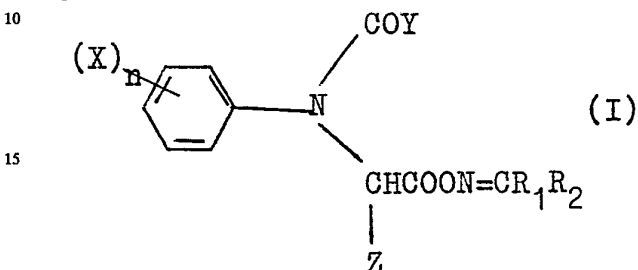
umgesetzt mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



Die Erfindung betrifft ein herbizides Mittel, enthaltend N,N-disubstituierte Alaninderivate und ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die im erfindungsgemässen Mittel enthaltene Verbindungsgruppe ist insofern von besonderem Interesse, als die betreffenden Alaninderivate selektive Herbicideigenschaften aufweisen.

Diese N,N-disubstituierten Alaninderivate entsprechen der allgemeinen Formel:



worin jedes einzelne X ein Wasserstoff-, Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome vertritt und n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 steht;

Y eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe vertritt;

Z eine Alkylgruppe vertritt;

R₁ eine Acyl-, eine Carboxyl-, eine Alkoxy-carbonyl-, eine Aminocarbonyl-, eine Mono- oder Dialkylaminocarbonyl- oder eine Mono- oder Diarylaminocarbonylgruppe vertritt und

R₂ eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkaryl-, Heterocycl-, Alkoxy-, Alkylthio- oder Acylgruppe vertritt.

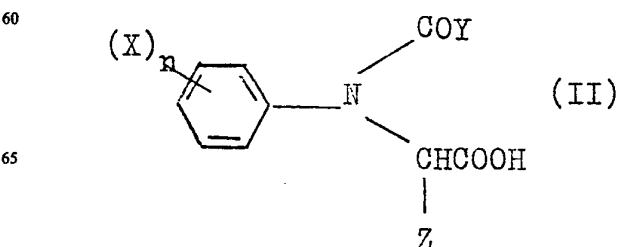
Bevorzugt sind darunter diejenigen Verbindungen nach der allgemeinen Formel I, bei denen X für ein Chlor- oder Fluoratom steht, n gleich 1 oder 2 ist, während Y eine Phenylgruppe und Z eine Methylgruppe vertreten.

Unter diesen bevorzugten Verbindungen sind die 3,4-Dichlor-, die 3-Chlor-4-fluor-, die 4-Chlor- und die 4-Fluorderivate von besonderem Interesse.

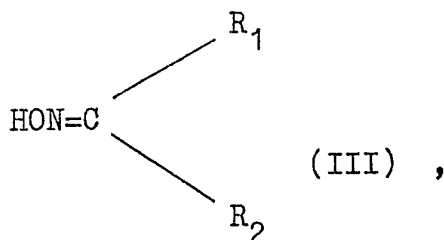
Bevorzugt sind auch Verbindungen, bei denen in der allgemeinen Formel I X für ein Chlor- oder ein Fluoratom steht; n gleich 1 oder 2 ist; Y für eine Phenyl- und Z für eine Methylgruppe stehen, während R₁ eine der folgenden Gruppen: eine Acyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, eine Aminocarbonylgruppe, eine mono- oder dialkylsubstituierte Aminocarbonylgruppe, bei der jede Alkylgruppe 1 bis 4 C-Atome enthält, eine Monoarylaminocarbonylgruppe oder eine Dihalogenphenylaminocarbonylgruppe; und R₂ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine Acylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, eine Phenylgruppe, eine Benzylgruppe oder eine Alkoxy-, eine Alkylthio- oder eine Cyanoalkylthiogruppe mit 1 bis 4 C-Atomen vertreten.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass viele der Verbindungen nach Formel I eine geometrische oder optische Isomerie zeigen und dass die einzelnen Isomeren dieser Verbindungen sowie ihre isomeren Gemische im erfindungsgemässen Mittel brauchbar sind.

Das ebenfalls einen Teil der Erfindung bildende Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Formel I ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel:



umsetzt mit einer Verbindung der Formel:



worin X, Y, Z, n, R₁ und R₂ die obige Bedeutung haben.

Da die Reaktion ein Kondensationsprozess unter Abspaltung von Wasser ist, führt man die Umsetzung vorzugsweise in Anwesenheit eines wasserentziehenden Mittels durch, das dieses Nebenprodukt absorbiert; ein Beispiel für ein zweckmässiges Mittel zum Wasserentzug ist Dicyclohexylcarbodiimid. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur und wird vorzugsweise in einem inerten flüssigen Medium durchgeführt, in dem sowohl die Reaktionsteilnehmer wie das wasserentziehende Mittel löslich sind. Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Methylenchlorid. Während der Umsetzung wird das Dicyclohexylcarbodiimid in Dicyclohexylharnstoff überführt, der abfiltriert wird; das zurückbleibende Gemisch wird auf übliche Weise aufgearbeitet.

Die Verbindungen nach Formel I können auf an sich bekannte Weise als Herbizide verwendet werden, d. h. man kann sie mit einem geeigneten Träger und bzw. oder einem oberflächenaktiven Mittel verwenden.

Wie gefunden wurde, sind die Verbindungen von besonderem Interesse bei der selektiven Bekämpfung von Windhafer in Getreidefeldern, insbesondere in Weizen- und Gerstefeldern; das erfindungsgemässe Herbizid, in dem sie als Wirkstoff enthalten ist, wird dabei auf an sich bekannte Weise auf die befallene Fläche aufgebracht.

Der Ausdruck «Träger» bedeutet hier ein festes oder flüssiges Material, das anorganisch oder organisch und von synthetischem oder natürlichem Ursprung sein kann und mit dem der Wirkstoff derart vermischt oder aufbereitet wird, dass seine Anwendung auf die Pflanze, den Samen, den Boden oder ein anderes zu behandelndes Objekt oder ihre Lagerung, ihr Transport oder ihre Handhabung erleichtert wird. Der Träger kann ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein, wobei sämtliche Stoffe in Frage kommen, die sich zur Bereitung von Mitteln zur Bekämpfung von Pflanzenwuchs oder Schädlingen eignen.

Geeignete feste Träger sind natürliche und synthetische Tone und Silicate, z. B. natürliche Kieselsäure, wie Diatomeenerde; Magnesiumsilicate, z. B. Talk; Magnesiumaluminiumsilicate, z. B. Attapulgit und Vermiculite; Aluminiumsilicate, z. B. Kaolinite, Montmorillinite und Glimmer; Calciumcarbonate; Calciumsulfat; synthetische hydratisierte Siliciumoxide und synthetische Calcium- oder Aluminiumsilicate; Elemente, wie Kohlenstoff oder Schwefel; Natur- und Kunsthharze, z. B. Cumaronharze, Polyvinylchlorid und Styrolpolymere und -copolymere; feste Polychlorphenole; Bitumen; Wachse, z. B. Bienen- oder Paraffinwachs und chlorierte Mineralwachse; sowie feste Düngemittel, z. B. Superphosphate.

Beispiele für geeignete flüssige Träger sind Wasser, Alkohole, wie Isopropanol oder ein Glykol; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; Äther; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; Erdölfraktionen, wie Kerosin oder Leichtöle; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthylen oder Trichloräthan einschliesslich der verflüssigten, normalerweise dampf- oder gasförmigen Verbindungen. Gemische aus verschiedenen Flüssigkeiten sind oft auch geeignet.

Als oberflächenaktives Mittel kann ein Emulgier- oder ein Dispergier- oder ein Netzmittel dienen, das nichtionisch oder ionisch sein kann. Es eignen sich alle oberflächenaktiven Mittel, die gewöhnlich für Herbizide oder Insekticide im Gebrauch sind. Beispiele für geeignete oberflächenaktive Mittel sind: die Natrium- oder Calciumsalze von Polyacrylsäuren und Ligninsulfonsäuren; die Kondensationsprodukte von Fettsäuren oder aliphatischen Aminen oder Amiden mit mindestens 12 Kohlenstoffatomen im Molekül mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid; Fettsäureester von Glycerin, Sorbit, Sucrose oder Pentaerythrit sowie deren Kondensate mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid; Kondensationsprodukte von Fettalkoholen oder Alkylphenolen, z. B. p-Octylphenol oder p-Octylkresol, mit Äthylenoxid und/oder Propylenoxid; Sulfate oder Sulfonate dieser Kondensationsprodukte; Alkali- oder Erdalkalisalze, vorzugsweise Natriumsalze von Schwefel- oder Sulfonsäureestern mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, z. B. Natriumlaurylsulfat, Natriumsek.-alkylsulfate, Natriumsalze von sulfoniertem Rhizinöl und Natriumalkylarylsulfonate, wie Natriumdodecylbenzolsulfonat, sowie Polymere von Äthylenoxid und Copolymere von Äthylen- und Propylenoxid.

Die mit den genannten Wirkstoffen hergestellten Mittel können benetzbare Pulver, Stäubmittel, Granulate, Lösungen, emulgierbare Konzentrate, Emulsionen, Suspensionskonzentrate oder Aerosole sein, die, allgemein gesprochen, 0,5 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 75 Gew.% Wirkstoff enthalten. Benetzbare Pulver werden gewöhnlich so bereitete, dass sie 25, 50 oder 75% Wirkstoff und gewöhnlich ausserdem einen festen Träger, 3 bis 10 Gew.% Dispergiermittel und, falls notwendig, bis zu 10 Gew.% Stabilisatoren und/oder andere Zusätze, wie Mittel zur Erleichterung des Eindringens oder des Haftens enthalten. Stäubmittel sind gewöhnlich Konzentrate, deren Zusammensetzung derjenigen der benetzbaren Pulver entspricht, wobei jedoch das Dispergiermittel weggelassen ist. Sie werden an Ort und Stelle mit weiterem festem Träger verdünnt, so dass man ein Mittel erhält, das im allgemeinen 0,5 bis 10 Gew.% Wirkstoff enthält. Granulate haben gewöhnlich einen Korndurchmesser von etwa 0,15 bis 1,7 mm und können mit Hilfe von Agglomerations- oder Imprägnierungsmethoden hergestellt werden. Sie enthalten gewöhnlich 0,5 bis 25 Gew.% Wirkstoff und bis zu 10 Gew.% Zusätze, wie Stabilisatoren, Verzögerungsmittel und Bindemittel. Emulgierbare Konzentrate enthalten gewöhnlich ausser dem Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Hilfslösungsmittel 10 bis 50% Gew./Vol. Wirkstoffe, 2 bis 20% Gew./Vol. Emulgatoren und bis zu 20% Gew./Vol. geeigneter Zusätze, wie Stabilisatoren oder Mittel zur Erleichterung des Eindringens oder zur Verhinderung von Korrosion. Suspensionskonzentrate werden so angesetzt, dass man ein stabiles, sich nicht absetzendes, fließbares Produkt erhält; sie enthalten gewöhnlich 10 bis 75 Gew.% Wirkstoff, 0,5 bis 15 Gew.% Dispergiermittel, 0,1 bis 10 Gew.% Suspendiermittel, wie Schutzkolloide oder thixotrope Mittel, sowie bis zu 10 Gew.% geeignete Zusätze, wie Entschäumer, Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren oder Mittel zur Erleichterung des Eindringens oder der Haftung; als Träger ist Wasser oder eine organische Flüssigkeit, in welcher der Wirkstoff praktisch unlöslich ist, anwesend, wobei in dem Träger gegebenenfalls gewisse organische Feststoffe oder anorganische Salze gelöst sein können, die das Absetzen oder, falls Wasser vorhanden ist, das Gefrieren verhindern.

Die wässrigen Dispersionen und Emulsionen, z. B. solche, die durch Verdünnen eines erfindungsgemässen benetzbaren Pulvers oder Konzentrats erhalten wurden, fallen ebenfalls unter die Erfindung. Die Emulsionen können vom Wasser-in-Öl- oder vom Öl-in-Wasser-Typ sein und eine dicke, mayonnaiseähnliche Konsistenz aufweisen. Die Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung von N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorphenyl)-alanin-2,3-pentadion-2-monoximester
N-Benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorphenyl)-alanin (6,4 g, 0,02 Mol) wurden gelöst in Methylenchlorid (60 ml) mit einem Gehalt an 2,3-Pentandion-2-monoxim (2,3 g, 0,02 Mol). Dem Reaktionsgemisch wurden unter Rühren 4,4 g Dicyclohexylcarbodiimid in 40 ml Methylenchlorid zugefügt. Der Verlauf der Umsetzung wurde mittels Dünnschichtchromatographie (Kieselsäureplatten) verfolgt, wobei das Eluens Methylenchlorid war.

Die Umsetzung war innerhalb 8 Stunden abgeschlossen, worauf der N,N'-Dicyclohexylharnstoff abfiltriert wurde. Nach

Eindampfen wurde der Rückstand aus Äthylacetat/Petroläther (Kp. 60 bis 80° C) umkristallisiert. Das in einer Ausbeute von 21% anfallende Produkt schmolz bei 159 bis 161° C.

Analyse: C₂₁H₂₀N₂O₄FCI

ber.: C 60,2 H 4,8 N 6,7%
gef.: C 59,9 H 5,0 N 6,7%

Beispiele 2 bis 6

Mit Hilfe der in Beispiel 1 angewandten Methode wurde eine Reihe von verwandten Verbindungen hergestellt, deren Struktur und physikalische Eigenschaften in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1

Y X </										
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Beispiel 7

Versuche zur Ermittlung der Herbicidwirkung

Zwecks Ermittlung ihrer Herbicidwirkung wurden die erfindungsgemässen Verbindungen an einer repräsentativen Reihe von Pflanzen getestet. Als Testpflanzen dienten: Mais, Zea mays (M); Hafer, Avena sativa (Ha); Raygras, Lolium perenne (R); Hühnerhirse, Echinochloa crusgalli (Hi); Erbse, Risum stivum (E); Lein, Linum usitatissimum (L); Senf, Sina-

pis alba (S); Zuckerrübe, Beta vulgaris (Z); und Tomate, Solanum lycopersicum (T).

Es wurden zweierlei Arten von Versuchen durchgeführt, nämlich solche vor dem Auflaufen und solche nach dem Auflaufen. Zur Erprobung der Mittel vor dem Auflaufen der Pflanzen wurde der Boden, in den kurz vorher Samen der oben erwähnten Versuchspflanzen eingebracht worden waren, mit einer flüssigen Aufbereitung der betreffenden Verbindung

besprüht. Die Versuche nach dem Auflaufen wurden auf zweierlei Art durchgeführt, nämlich durch Tränken des Bodens und durch Besprühen der Pflanzenblätter.

Im ersteren Fall wurde die Erde, in welcher die obigen Versuchspflanzen aufgegangen waren, mit einer flüssigen Aufbereitung der zu prüfenden erfindungsgemässen Verbindung getränkt, während im zweiten Fall die aufgegangenen Pflänzchen selbst mit einer flüssigen Aufbereitung des Mittels besprüht wurden.

Als Erde wurde bei diesen Versuchen eine mit Wasserdampf sterilisierte Kompostmischung nach John Innes verwendet, bei der die Hälfte des Torfs in loser Aufschüttung durch Vermiculit ersetzt worden war.

Die für diese Versuche verwendeten Aufbereitungen waren so hergestellt worden, dass man Lösungen der betreffenden Verbindungen in Aceton, die als Zusatz 0,4 Gew. % eines unter der geschützten Handelsbezeichnung «Triton X-155» erhältlichen Kondensates aus Alkylphenol und Äthylenoxid enthielten, mit Wasser verdünnte. Bei den Versuchen, bei denen der Boden vor dem Aufgehen bzw. die Blätter der aufgegangenen Pflanzen besprüht wurden, wurden die Acetonlösungen mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und die so erhaltenen Aufbereitungen in zwei verschiedenen Dosierungen angewandt, die je ha 5 bis 1 kg Wirkstoff enthielten, wobei die aufgebrauchte Volumenmenge in beiden Fällen 400 l/ha betrug. Bei den Versuchen, bei denen der Boden um die aufgegangenen Pflänzchen getränkt wurde, wurde jeweils ein Volumen Acetonlösung mit Wasser auf 155 Volumina verdünnt und die resultierende Aufbereitung in einer Dosierung verwendet, die etwa 3000 l/ha oder, anders ausgedrückt, 10 kg Wirkstoff je ha entsprach.

Die Herbicidwirkung der jeweiligen Verbindung wurde bei den Versuchen nach Auflaufen 7 Tage nach Besprühen der Blätter (bzw. nach Tränken des Bodens) und bei den Versuchen vor dem Auflaufen 11 Tage nach Besprühen des Bodens visuell festgestellt und in eine Skala von 0 bis 9 eingeordnet. Eine Benotung mit 0 entspricht keinerlei Wirkung auf die behandelten Pflanzen, eine Benotung mit 2 entspricht einer Verringerung des Frischgewichtes von Stamm und Blättern der Pflanzen von etwa 25 %, eine Benotung mit 5 entspricht einer Verringerung von etwa 55 % und eine Benotung von 9 zeigt eine 95 %ige Verringerung an.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Verbindung von Beispiel Nr.	Dosierung kg/ha	Nach dem Auflaufen (Pflanzen)										Besprühen der Blätter										Samen Vor dem Auflaufen									
		Bodentränkung																													
		M	Ha	R	Hi	E	L	S	Z	T	M	Ha	R	Hi	E	L	S	Z	T	M	Ha	R	Hi	E	L	S	Z				
1	10	0	4	5	1	5	7	6	2	0																					
	5										4	7	6	0	7	7	6	0	2	0	7	7	0	3	7	7	3				
	1										0	7	3	0	7	6	2		1		1	3		2	2	3	0				
2	10	2	6	6	0	2	0	0	0	0																					
	5										1	6	7	3	1	4	3	0	1	1	4	7	6	3	7	4	0				
	1										1	6	6	2	1	2	2		0	0	0	4	1	0	6	3					
3	10	3	5	7	0	5	6	5	3	4																					
	5										7	6	7	6	7	7	5	5	4	2	6	7	5	6	7	8	6				
	1										0	6	5	0	3	5	2	0	2	0	6	2	0	0	3	5	0				
4	10	0	6	5	0	4	6	6	0	3																					
	5										6	6	7	4	4	6	4	2	2	1	4	7	2	3	7	8					
	1										2	5	1	0	2	0	1	0	1	0	0	2	0	1	5	4	1				
5	10	0	4	3	0	2	3	4	0	1																					
	5										5	6	6	6	4	7	3	2	1	0	2	6	2	2	4	6	2				
	1										0	5	2	0	2	4	1	0	0		0	2	0	0	1	1	0				
6	10	0	0	0	0	2	6	5	0	0																					
	5										5	7	6	2	7	6	5	0	1	0	5	7	2	2	6	7	2				
	1										0	7	6	0	7	6	4	0			2	0	0	0	5	3	0				