



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 246 991 A5

4(51) C 07 C 149/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 284 920 7

(22) 20.12.85

(44) 24.06.87

(31) 683,898

(32) 20.12.84

(33) US

(71) siehe (73)

(72) Carter, Charles G.; Lee, David L.; Michaely, William J., US

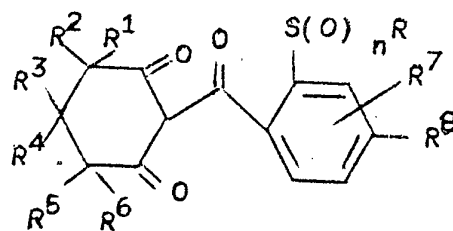
(73) Stauffer Chemical Company, Connecticut 06881, US

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-(2'-substituierten Benzoyl)-1,3-Cyclohexandion-Derivaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2'-substituierten Benzoyl)-1,3-cyclohexandion-Derivaten für die Anwendung in der Landwirtschaft. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen mit starker herbizider Wirkung und geringer Phytotoxizität, die für die selektive Unkrautbekämpfung in landwirtschaftlichen Kulturen geeignet sind.

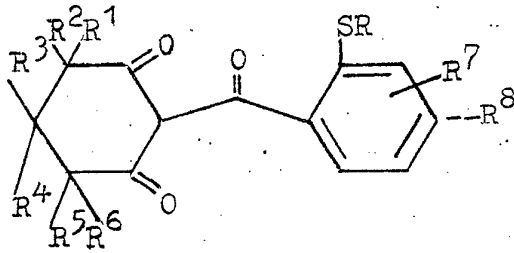
Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel hergestellt, worin beispielsweise bedeuten: n die ganze Zahl 0, 1 oder 2, R eine C₁-C₄-Alkylgruppe, R¹ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, R² Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe u. a.; R³ Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, R⁴ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, R⁵ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe und R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander (1) Wasserstoff, (2) Halogen, (3) eine C₁-C₄-Alkylgruppe, (4) C₁-C₄-Alkoxygruppe, (5) OCF₃, (6) eine Cyangruppe, (7) eine Nitrogruppe, (8) eine C₁-C₄-Halogenalkylgruppe u. a.

Formel



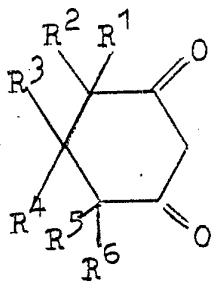
Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel

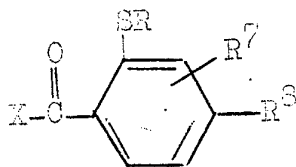


worin

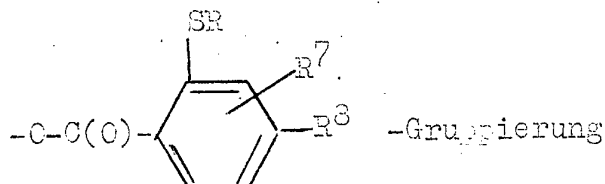
- R eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R eine gegebenenfalls durch Halogene substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R¹ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R² Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppierung, worin R^a eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist, oder
 R¹ und R² zusammen eine Alkylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R³ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R⁴ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R⁵ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R⁶ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander (1) Wasserstoff, (2) Halogen, (3) eine C₁-C₄-Alkylgruppe, (4) eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, (5) eine OCF₃-Gruppe, (6) eine Cyangruppe, (7) eine Nitrogruppe, (8) eine Halogenalkylgruppe, (9) R^bSO_n, worin n die ganze Zahl 0, 1 oder 2 und R^b (a) eine C₁-C₄-Alkylgruppe, (b) eine durch Halogene oder eine Cyangruppe substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe, (c) eine Phenylgruppe, (d) eine Benzylgruppe sind, (10) -NR^cR^d, worin R^c und R^d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylgruppen sind, (11) R^eC(O), worin R^e eine C₁-C₄-Alkyl- oder C₁-C₄-Alkoxygruppe ist, oder (12) SO₂NR^eR^d, worin R^e und R^d die Bedeutung aufweisen wie oben.
 bedeuten, unter der Voraussetzung, daß R⁷ nicht an die 6-Stellen gebunden ist, **gekennzeichnet dadurch**, daß (a) ein Dion der Formel



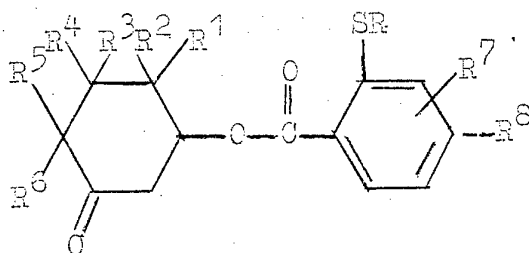
worin R¹ bis R⁶ die Bedeutung aufweisen wie oben, mit einer substituierten Benzoylverbindung der Formel



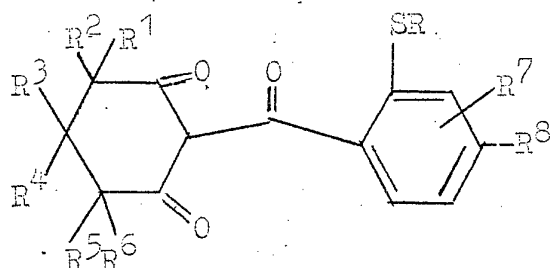
in der R, R⁷ und R⁸ die Bedeutung aufweisen wie oben, und X ein Halogen, eine C₁-C₄-Alkyl-C(O)-O-, C₁-C₄-Alkoxy-C(O)-O- oder



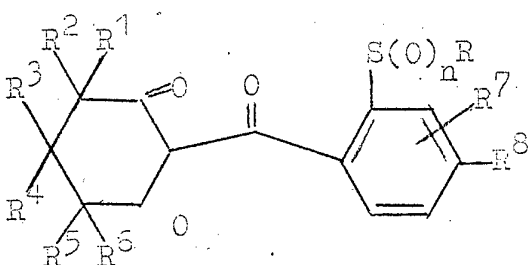
ist, in denen R, R⁷ und R⁸ für diesen Teil des Moleküls identisch sind mit den Gruppen in dem obigen Reaktionspartner, mit wenigstens einem Mol einer schwachen Base zu einem Enolester der Formel



worin R bis R⁸ die Bedeutung aufweisen wie oben, umgesetzt wird und in einer Reaktionsstufe (2) ein Mol der Enolester-Zwischenstufe mit einem bis vier Mol einer schwachen Base und mit 0,01 bis etwa 0,5 Mol oder darüber einer Cyanidquelle umgesetzt wird und dabei eine 2-C₁-C₄-Alkylthiobenzyl-Verbindung der Formel



enthalten wird, in der R¹ bis R⁸ wie oben definiert sind, und gegebenenfalls diese 2-C₁-C₄-Alkylthiobenzoyl-Verbindung mit einem Mol oder zwei Mol eines Oxydationsmittels oxydiert wird, wodurch eine Verbindung der Formel



in der die Gruppen R bis R⁸ wie oben definiert sind und n die ganze Zahl 1 oder 2 ist, hergestellt wird.

- Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß X Halogen ist, die schwache Base ein Tri-C₁-C₆-alkylamin, Pyridin, ein Alkalimetallcarbonat oder ein Alkalimetallphosphat und die Cyanidquelle ein Alkalimetallcyanid, Cyanhydrine der Methyl-C₁-C₄-alkylketone, Cyanhydrine des Benzaldehyds oder von C₁-C₅-aliphatischen Aldehyden, Cyanhydrine, Zinkcyanid, Tri(niedere alkyl)-silylcyanide oder Cyanwasserstoff sind.
- Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß X Chlor, die schwache Base ein Tri-C₁-C₆-alkylamin, Pyridin, Natriumcarbonat oder Natriumphosphat und die Cyanidquelle Kaliumcyanid, Acetoncyanhydrin oder Cyanwasserstoff ist.

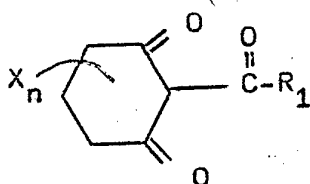
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-(2'-substituierten Benzoyl)-1,3-cyclohexandion-Derivaten mit herbiziden Eigenschaften.

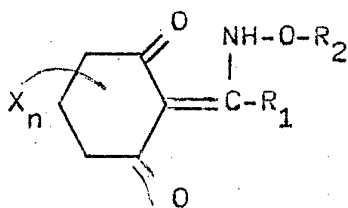
Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden angewandt in der Landwirtschaft für die selektive Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzkulturen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

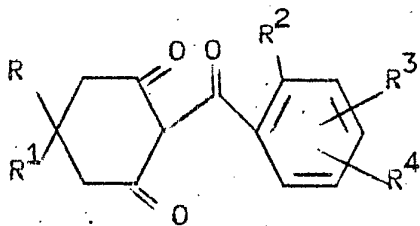
Verbindungen mit der Strukturformel



in der X eine Alkylgruppe, n gleich 0, 1 oder 2 und R¹ eine Phenyl- oder substituierte Phenylgruppe bedeuten können, werden in der Japanischen Patentanmeldung 84632-1974 als Zwischenprodukte bei der Synthese von als Herbizide wirksamen Verbindungen der Formel



worin R, X und n die Bedeutung aufweisen wie oben und R₂ eine Alkyl-, Alkenyl- oder Alkynylgruppe sein kann, beschrieben. Insbesondere werden als Verbindungen mit einer Wirksamkeit als Herbizide solche beschrieben, in denen n gleich 2, X eine 5,5-Dimethylgruppe, R₂ eine Allylgruppe und R₁ eine Phenyl-, 4-Chlorphenyl- oder 4-Methoxyphenylgruppe sind. Die Vorstufen für diese drei speziell gelehnten Verbindungen weisen keine oder fast keine Wirksamkeit als Herbizid auf. Die Europäische Patentanmeldung 83 102 599.4 wurde am 5. Oktober 1983 veröffentlicht und bezieht sich auf bestimmte, neuartige 2-(2-substituiertes Benzoyl)-cyclohexan-1,3-dione als Herbizide. Diese Verbindungen weisen die folgende Strukturformel auf:



wobei R und R¹ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, R² Chlor, Brom oder Jod, R³ Wasserstoff oder ein Halogen, R⁴ Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, eine C₁-C₄-Alkyl, eine C₁-C₄-Alkoxy, Nitro- oder Trifluormethylgruppe bedeuten.

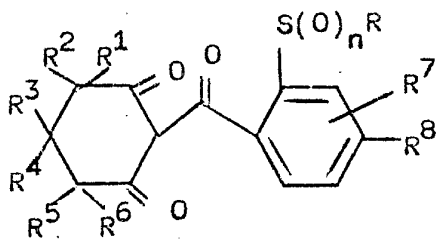
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen mit starker herbizider Wirkung und geringer Phytotoxizität, die für die selektive Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.

Erfindungsgemäß werden 2-(2-Benzoyl)-1,3-cyclohexan-dione hergestellt, die als Herbizide verwendet werden können. Eine Ausführungsform dieser Erfindung stellt eine Herbizid-Zusammensetzung dar, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein als Herbizid wirksames 2-(2-C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl- oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl-benzoyl)-1,3-cyclohexan-dion und ein inertes Trägermaterial dafür enthält. Die 4-, 5- und 6-Stellungen der 1,3-Cyclohexandion-Einheit können ebenfalls substituiert sein, vorzugsweise mit Gruppen, die im folgenden beschrieben werden. Bevorzugt wird jedoch der Fall, daß die 1,3-Cyclohexandion-Einheit keinen Substituenten aufweist oder daß die 4- und 6-Stellungen durch eine oder zwei Methylgruppen substituiert sind. Die 3-, 4- und 5-Stellungen der Benzoyl-Einheit können auch substituiert sein, vorzugsweise durch solche Gruppen, wie sie im folgenden beschrieben werden. Weiterhin sind in den Schutzbereich dieser Erfindung neuartige Verbindungen mit der folgenden Strukturformel eingeschlossen:



worin n die ganze Zahl 0, 1 oder 2, vorzugsweise 2;

R eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe;

R¹ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe, noch bevorzugter eine Methylgruppe und am meisten bevorzugt Wasserstoff oder eine Methylgruppe;

R² Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe, nach bevorzugter eine Methylgruppe oder eine $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ -Gruppierung, worin



R³ eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, und am bevorzugtesten Wasserstoff oder eine Methylgruppe; oder

R¹ und R² zusammen eine Alkylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

R³ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe, noch bevorzugter eine Methylgruppe und am bevorzugtesten Wasserstoff oder eine Methylgruppe;

R⁴ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe, noch bevorzugter eine Methylgruppe, am meisten bevorzugt Wasserstoff oder eine Methylgruppe;

- R⁵ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe, noch bevorzugter eine Methylgruppe und am meisten bevorzugt Wasserstoff oder eine Methylgruppe;
- R⁶ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine C₁-C₂-Alkylgruppe, noch bevorzugter eine Methylgruppe, am meisten bevorzugt Wasserstoff;
- R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander (1) Wasserstoff, (2) Halogen, vorzugsweise Chlor, Fluor oder Brom, (3) eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe, (4) eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Methoxygruppe, (5) eine OCF₃-Gruppe, (6) eine Cyangruppe, (7) eine Nitrogruppe, (8) eine C₁-C₄-Halogenalkylgruppe, bevorzugt eine Trifluormethylgruppe, (9) eine R^bSO_n-Gruppierung, worin n die ganze Zahl 0, 1 oder 2 und
- R^b eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe, (b) eine durch Halogene oder Cyangruppen substituierte C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine Chlormethyl-, Trifluormethyl- oder Cyanmethylgruppe, (c) eine Phenylgruppe oder (d) eine Benzylgruppe ist,
- (10) eine -NR^cR^d-Gruppierung, worin R^c und R^d unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkylgruppe sind, (11) eine R^eC(O)-Gruppierung, worin R^e eine C₁-C₄-Alkyl- oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe ist, oder (12) -SO₂NR^cR^d, worin R^c und R^d die Bedeutung aufweisen, wie sie oben definiert worden ist, bedeuten,

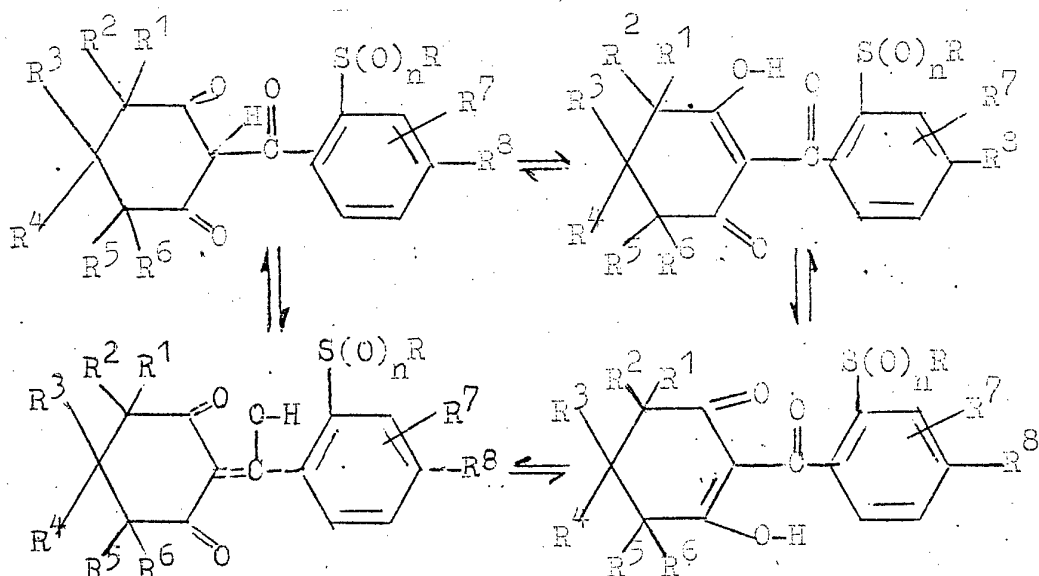
unter der Voraussetzung, daß R⁷ nicht an die 6-Stellung gebunden ist.

Vorzugsweise befindet sich der Substituent R₇ in der 3-Stellung. Am meisten bevorzugt ist der Fall, wenn R⁷

Wasserstoff ist und R⁸ Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, CF₃ oder R^bSO₂ bedeutet und worin R^b eine C₁-C₄-Alkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe ist.

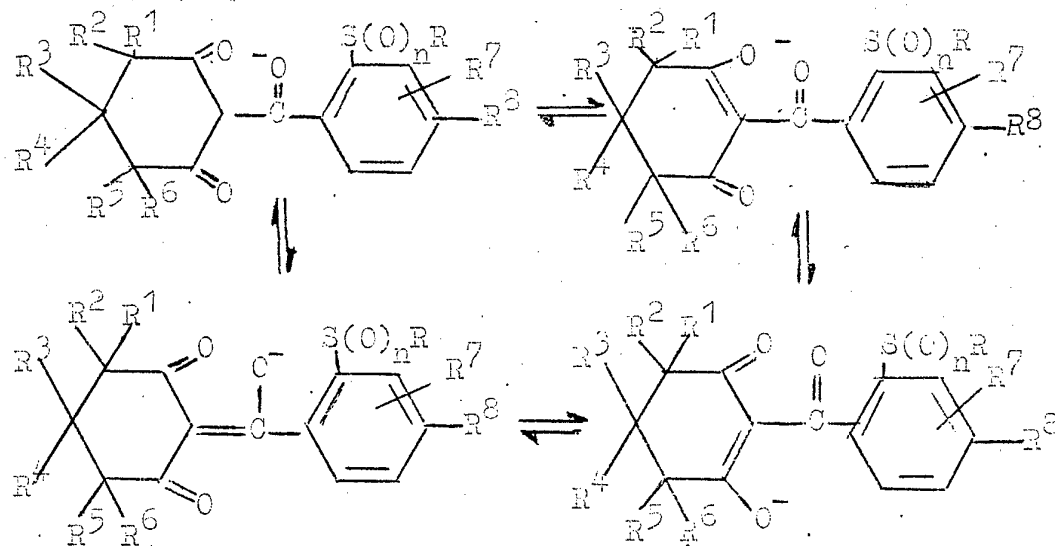
Der Begriff „C₁-C₄-Alkylgruppe“ schließt die folgenden Gruppen ein: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl. Der Begriff „Halogen“ schließt Chlor, Brom, Jod und Fluor ein. Der Begriff „C₁-C₄-Alkoxygruppe“ beinhaltet die folgenden Gruppen: Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sec.-Butoxy, Isobutoxy, tert.-Butoxy. Der Begriff „Halogenalkyl“ schließt die acht Alkylgruppen mit einem oder mehreren Substituenten, nämlich Chlor, Brom, Jod oder Fluor an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome ein. Gegenstand dieser Erfindung sind weiterhin Salze der oben beschriebenen Verbindungen (wie sie im weiteren definiert werden).

Wegen des Tautomerismus können die erfindungsgemäßen Verbindungen die folgenden vier Strukturformeln aufweisen:



worin n , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 die Bedeutung aufweisen, wie sie weiter oben definiert worden ist.

Das eingekreiste Proton bei jedem der vier Tautomeren ist normalerweise labil. Diese Protonen sind sauer und können durch eine beliebige Base entfernt werden, wodurch Salze mit einem Anion entstehen, das eine der folgenden vier Resonanzformen hat:

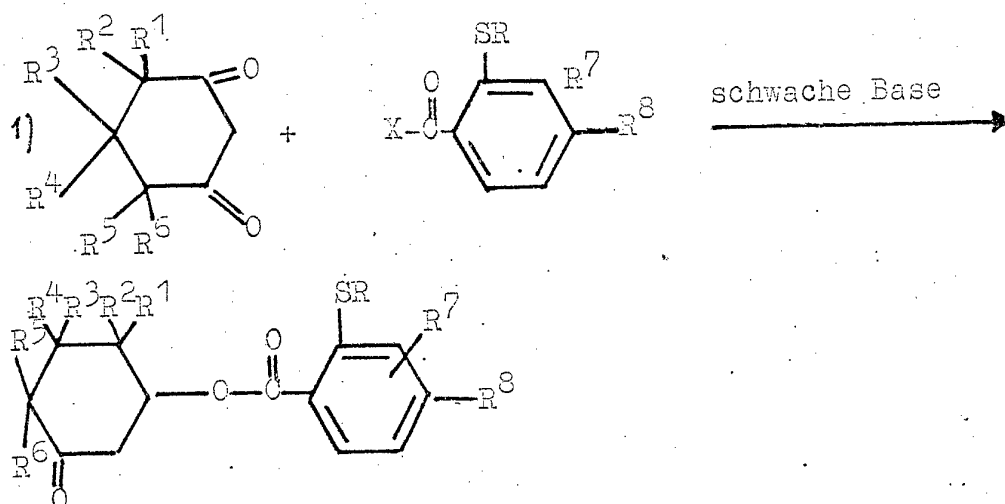


worin n , R^1 , R , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 die Bedeutung aufweisen, wie sie weiter oben definiert worden ist.

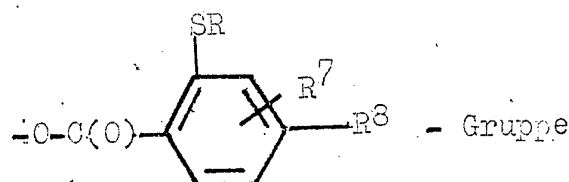
Beispiele für Kationen dieser Basen sind anorganische Kationen wie Alkalimetalle, z. B. Lithium, Natrium, Kalium, organische Kationen wie substituierte Ammoniumverbindungen, Sulfoniumverbindungen und Phosphoniumverbindungen, in denen der Substituent eine aliphatische oder aromatische Gruppe ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen und ihre Salze sind wirksame Herbizide allgemeiner Art, was bedeutet, daß sie als Herbizid gegenüber einer großen Anzahl von Pflanzenarten wirksam sind. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses besteht darin, eine als Herbizid wirksame Menge der oben beschriebenen Verbindungen auf Gebiete, in denen eine Bekämpfung gewünscht wird, anzuwenden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den folgenden, allgemeinen Zwei- oder Drei-Stufen-Verfahren hergestellt werden. Das Verfahren verläuft über die Herstellung einer Enolester-Zwischenstufe, wie es in der Reaktionsgleichung (1) dargestellt wird. Das Endprodukt wird durch eine Umlagerung des Enolesters erhalten, wie es in der Reaktionsgleichung (2) dargestellt ist. Die zwei Reaktionen können als getrennte Verfahrensstufen mit Isolierung und Gewinnung des Enolesters unter Anwendung bekannter Methoden vor der Durchführung des Reaktionsschrittes (2) oder durch Zugabe einer Cyanidquelle zu dem Reaktionsgemisch nach der Bildung des Enolesters oder in einer Stufe durch Zugabe der Cyanidquelle zu Beginn der Reaktion (1) durchgeführt werden.

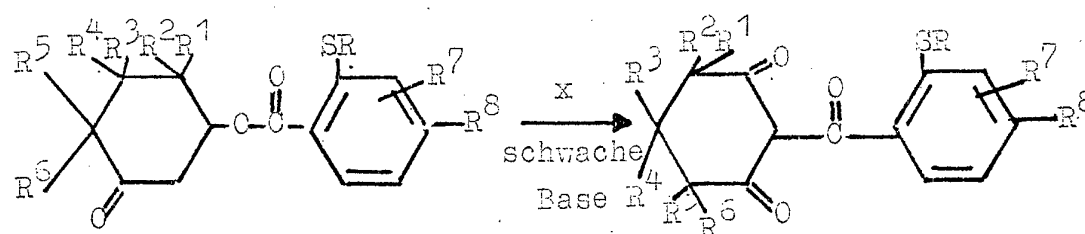


worin „schwache Base“ und R bis R⁸ die Bedeutung aufweisen, wie sie weiter oben definiert worden ist, und X Halogen, vorzugsweise Chlor, eine C₁-C₄-Alkyl-C(O)-O-, C₁-C₄-Alkoxy-C(O)-O- oder



bedeutet, wobei R, R⁷ und R⁸ in diesem Teil des Moleküls mit den Gruppen, die weiter oben im Reaktanten dargestellt wurden, identisch sind. Die schwache Base ist, wie bereits festgestellt, vorzugsweise ein Tri-C₁-C₆-Alkylamin, Pyridin, ein Alkalimetallcarbonat oder ein Alkalimetallphosphat.

Im allgemeinen werden in der Verfahrensstufe (1) molare Mengen des Dions und des substituierten Benzoyl-Reaktanten verwendet und dazu eine molare Menge oder ein Überschuß der Base eingesetzt. Die beiden Reaktionspartner werden in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Methylenchlorid, Toluol, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid, zur Reaktion gebracht. Vorzugsweise werden die Base oder der Benzoyl-Reaktant dem Reaktionsgemisch unter Kühlung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei einer Temperatur von 0°C bis 50°C gerührt, bis die Reaktion im wesentlichen vollständig ist.



x = Cyanidquelle, wie sie hierin definiert worden ist. Schwache Base: wie sie hierin definiert worden ist.

Im allgemeinen wird in der Verfahrensstufe (2) ein Mol des Enolester-Zwischenproduktes mit einem bis vier Mol der Base, vorzugsweise mit etwa 2 Mol der schwachen Base, und mit

0,01 Mol bis etwa 0,5 Mol oder darüber, vorzugsweise mit etwa 0,1 Mol, einer Cyanidquelle (z. B. Kaliumcyanid oder Acetoncyanhydrin) umgesetzt. Das Gemisch wird in einem Reaktionsgefäß bei einer Temperatur unterhalb 50°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 20°C bis etwa 40°C, gerührt, bis die Umlagerung im wesentlichen vollständig abgelaufen ist. Das gewünschte Produkt wird durch bekannte Techniken gewonnen.

Der Begriff „Cyanidquelle“ bezieht sich auf einen Stoff oder auf Stoffe, die unter den Bedingungen der Umlagerung aus Cyanwasserstoff und/oder dem Cyanidion bestehen oder dieses erzeugen.

Das Verfahren wird in Gegenwart einer katalytischen Menge einer Quelle von Cyanidanionen und/oder Cyanwasserstoff zusammen mit einem molaren Überschuß, in Bezug auf den Enolester, einer schwachen Base durchgeführt.

Bevorzugte Cyanidquellen sind Alkalimetallcyanide, z. B. Natrium- und Kaliumcyanid, Cyanhydrine und Methylalkylketone mit einem bis vier Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, z. B. Aceton- oder Methylisobutylketon-cyanhydrine, Cyanhydrine des Benzaldehyds oder von C₂-C₅-aliphatischen Aldehyden, z. B. von Acetaldehyd, Propionaldehyd usw., Cyanhydrine, Zinkcyanid, Tri-(niedere alkyl)-silyl-cyanide, insbesondere Trimethylsilylcyanid und Cyanwasserstoff selbst. Cyanwasserstoff wird als besonders vorteilhaft angesehen, da er eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringt und billig ist. Die bevorzugte Cyanidquelle unter den Cyanhydrinen ist Acetoncyanhydrin.

Die Cyanidquelle wird in einer Menge bis zu etwa 50 Mol-%, bezogen auf den Enolester, verwendet. Sie kann in einer Menge von nur 1 Mol-% verwendet werden, um in kleinem Maßstab bei 40°C eine günstige Reaktionsgeschwindigkeit zu ergeben.

Reaktionen in größerem Maßstab ergeben bei etwas höheren Katalysatorkonzentrationen reproduzierbarere Ergebnisse, z. B. bei etwa 2 Mol-%. Im allgemeinen wird eine Konzentration der Cyanidquelle zwischen etwa 1 und etwa 10 Mol-% bevorzugt.

Das Verfahren wird in Bezug auf den Enolester mit einem molaren Überschuß an einer schwachen Base durchgeführt. Durch den Begriff „Schwache Base“ wird ein Stoff bezeichnet, der die Wirkung einer Base aufweist, dessen Stärke oder Aktivität als Base zwischen denen einer starken Base, z. B. einem Hydroxid (das eine Hydrolyse des Enolesters bewirken könnte) und denen von ganz schwachen Basen, z. B. von Bicarbonaten (die nicht die gewünschte Wirksamkeit hätten) liegt. Schwache Basen, die zur

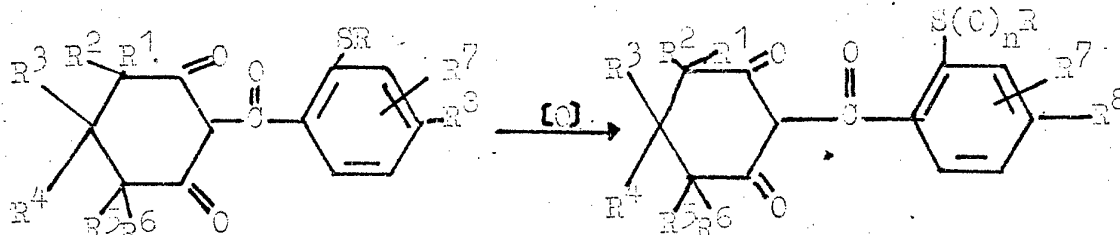
Verwendung in dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind, sind sowohl organische Basen, wie tertiäre Amine, als auch anorganische Basen, z. B. Alkalimetallcarbonate und -phosphate. Geeignete tertiäre Amine sind z. B. Trialkylamine wie Trimethylamin, Trialkanolamine wie Triethanolamin und Pyridin. Geeignete anorganische Basen sind z. B. Kaliumcarbonat und Trinatriumphosphat.

Die Base wird in einer Menge zwischen etwa 1 und etwa 4 Mol je Mol des Enolesters, vorzugsweise in einer Menge von 2 Mol je Mol Enolester verwendet.

Im Falle die Cyanidquelle ein Alkalimetallcyanid ist, insbesondere Kaliumcyanid, kann zu dem Reaktionsgemisch ein Phasen-Transfer-Katalysator zugegeben werden. Besonders geeignete Phasen-Transfer-Katalysatoren sind die Kronenether.

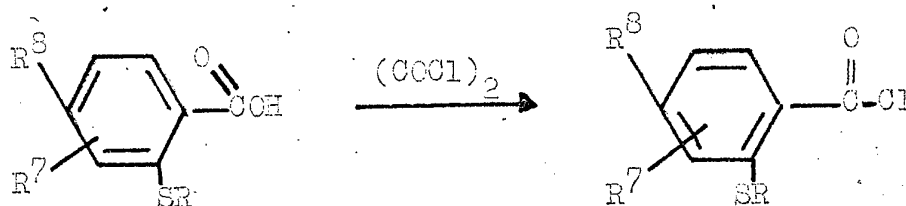
Für dieses Verfahren können eine Vielzahl von Lösungsmitteln verwendet werden. Diese sind abhängig von der Art des verwendeten Säurechlorids oder des acylierten Produktes. Ein bevorzugtes Lösungsmittel für das Verfahren ist 1,2-Dichlorethan. Weitere Lösungsmittel, die in Abhängigkeit von den Reaktionspartnern oder den Produkten verwendet werden können, sind u. a. Toluol, Acetonitril, Methylenchlorid, Essigsäureethylester, Dimethylformamid und Methylisobutylketon (MIBK).

Die Umlagerung kann im allgemeinen, in Abhängigkeit von der Art der Reaktionspartner und von der Cyanidquelle, bei Temperaturen bis zu etwa 50°C ausgeführt werden.



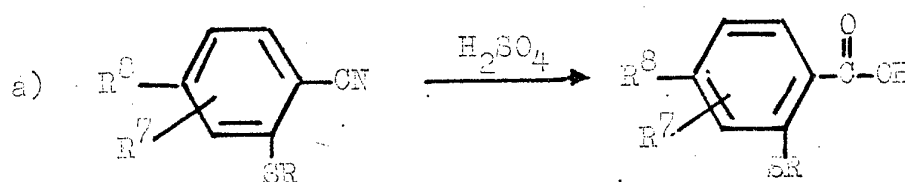
wobei n 1 oder 2 bedeutet.

In der Reaktionsstufe (3) wird ein Mol des Reaktionsproduktes aus Stufe (2) im allgemeinen mit etwa einem oder zwei Mol Überschuß eines Oxidationsmittels wie m-Chlorperbenzoesäure umgesetzt, nachdem es in einem Lösungsmittel wie Methylenchlorid gelöst worden ist. Nach vollständigem Umsatz wird das entstehende Reaktionsprodukt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt und ergibt das gewünschte Produkt. Die oben beschriebenen substituierten Benzoylchloride können aus den entsprechenden substituierten Benzoesäuren nach der Lehre von „Reagents for Organic Synthesis“, Band I, von L. F. Fieser und M. Fieser, S. 767-769 (1967) hergestellt werden.



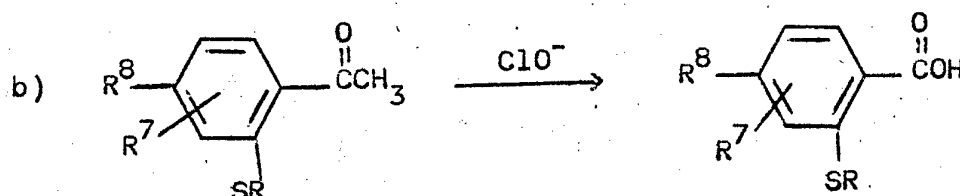
worin R, R⁷ und R⁸ die Bedeutung wie oben aufweisen.

Die substituierten Benzoesäuren können durch eine Vielzahl allgemeiner Methoden nach der Lehre von „The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters“, Herausgeber S. Patai, J. Wiley & Sons, New York, N. Y. (1969) und „Survey of Organic Synthesis“ von C. A. Buehler und D. F. Pearson, J. Wiley & Sons (1970) hergestellt werden. Die folgenden drei Reaktionen sind repräsentative Beispiele für die in diesen Werken beschriebenen Methoden.



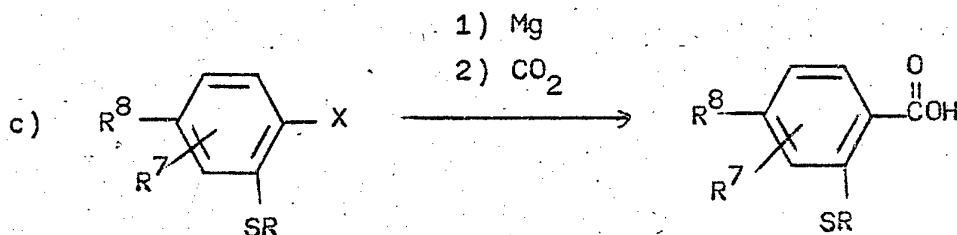
worin R, R⁷ und R⁸ die Bedeutung wie oben aufweisen.

Nach dem Verfahren im Reaktionsschema (a) wird das substituierte Benzonitril mehrere Stunden in wäßriger Schwefelsäure am Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wird dann abgekühlt und das Reaktionsprodukt durch bekannte Techniken abgetrennt.



worin R, R⁷ und R⁸ die Bedeutung aufweisen, wie sie weiter oben definiert worden ist.

Nach dem Verfahren im Reaktionsschema (b) wird das substituierte Acetophenon mehrere Stunden in einer wäßrigen Hypochlorit-Lösung am Rückfluß gekocht. Das Gemisch wird abgekühlt und das Reaktionsprodukt durch bekannte Verfahren abgetrennt.



worin R, R⁷ und R⁸ die Bedeutung aufweisen, wie sie weiter oben definiert worden ist, und X Chlor, Brom oder Jod bedeutet. Nach dem Verfahren im Reaktionsschema (c) wird das substituierte, aromatische Halogenid in einem Lösungsmittel wie Ether mit Magnesium umgesetzt. Die Lösung wird dann über zerstoßenes Trockeneis gegossen und die Benzoesäure durch bekannte Methoden isoliert.

Ausführungsbeispiel

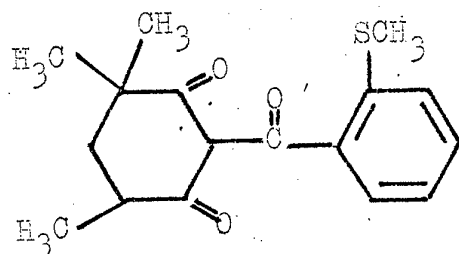
Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Die folgenden Beispiele lehren die Synthese repräsentativer Verbindungen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

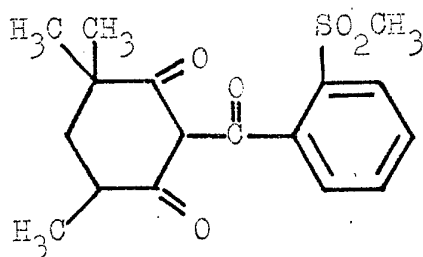
2-(2'-Methylthiobenzoyl)-4,4,6-trimethyl-1,3-cyclohexandion



7,2 g (39 mMol) 2-Methyl-thiobenzoylchlorid und 5,0 g 4,4,6-Trimethylcyclohexandion (39 mMol) werden in Methylenchlorid gelöst. Dazu werden tropfenweise 7,0 ml (50 mMol) Triethylamin hinzugefügt und die so erhaltene Lösung eine Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Diese Lösung wird mit 2 normaler Salzsäure (2 n HCl), 5%iger wässriger Kaliumcarbonatlösung (5% K₂CO₃) und gesättigter Natriumchloridlösung (Sole) gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat (MgSO₄) getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird in 20 ml Acetonitril aufgelöst. Dazu werden 2,5 Äquivalente Triethylamin und 0,4 ml Acetoncyanhydrin gegeben; diese Lösung wird dann 45 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Verdünnen mit Ether wird die Lösung mit 2 n HCl gewaschen und mit 5%iger K₂CO₃-Lösung extrahiert. Der wässrige Extrakt wird mit Salzsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Der Ether wird mit Sole gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird durch Aufschlännen in Ether gereinigt und als 5,0 g eines viskosen Öls erhalten, das als die gewünschte Verbindung durch Kernresonanzspektroskopie (NMR), Infrarot-Spektroskopie (IR) und Massenspektroskopie (MS) identifiziert wurde.

Beispiel 2

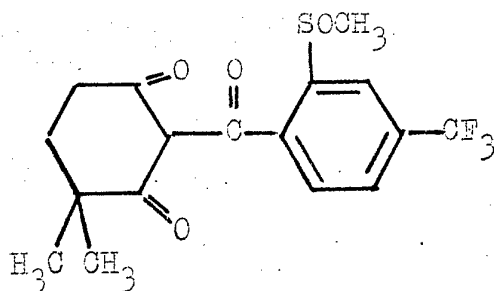
2-(2'-Methansulfonylbenzoyl)-4,4,6-trimethyl-1,3-cyclohexandion



2,5 g (7,9 mMol) des in Beispiel 1 hergestellten Benzoylcyclohexandions wurden in 40 ml Methylenchlorid gelöst. Dazu wurden 3,5 g (16 mMol) m-Chlorperbenzoesäure gegeben und die so erhaltene Lösung 45 Minuten lang gerührt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde durch Kieselgel-Chromatographie gereinigt und ergab 1,7 g eines viskosen Öls, das durch NMR, IR und MS als die gewünschte Verbindung identifiziert wurde.

Beispiel 3

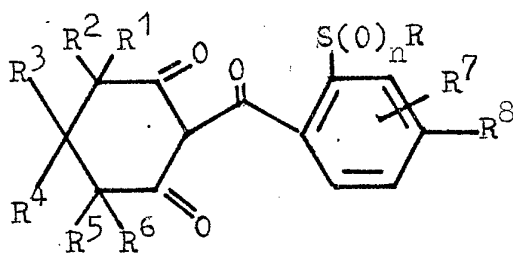
2-(4'-Trifluormethyl-2'-methansulfinylbenzoyl)-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion



5,0g (14mMol) 2-(4'-Trifluormethyl-2'-methansulfinylbenzoyl)-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion (hergestellt nach der Methode, die im Beispiel 1 beschrieben worden ist) wurden in 50ml Methylenchlorid gelöst. Dazu werden eine Lösung von 2,4g (80%, 14mMol) m-Chlorperbenzoesäure in 50ml Methylenchlorid tropfenweise hinzugefügt und die dabei entstehende Lösung drei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Aufkonzentrieren im Vakuum wurde der Rückstand in Ether aufgelöst und mit 1%iger Salzsäure gewaschen. Zu der Etherfraktion wird zunächst eine 5%ige Lösung von Kupfer-II-acetat und danach Hexan zugegeben. Die flüssige Phase wird abdekantiert und der verbleibende, gummiartige Rückstand mit 6n HCl und Ether gerührt. Die Etherschicht wurde getrocknet (MgSO_4) und eingengt, wodurch 4,7g eines dicken, gelben Feststoffes erhalten wurden. Durch Reinigung mittels durch Zentrifugieren verstärkter Dünnschichtchromatographie (4mm Kieselgel, Elutionsmittel Hexan : Essigsäureethylester : Essigsäure = 50:50:1) wurden 2,4g eines viskosen Öls erhalten; diese wurde durch NMR, IR und MS als die gewünschte Verbindung identifiziert.

Es folgt eine Tabelle bestimmter, ausgewählter Verbindungen, die nach der hier beschriebenen Methode hergestellt werden können. Jede Verbindung wird durch eine Verbindungsnummer gekennzeichnet, die für den Rest der Erfindungsbeschreibung beibehalten wird.

Tabelle I



1	0	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	79-81°C
2	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	Öl
3 ^{a)}	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	Öl
4 ^{b)}	2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	Öl
5	0	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	Öl
6	2	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	Öl
7	0	CH ₃	H	H	H	H	H	H	3-Cl	Cl	59-64°C
8	2	CH ₃	H	H	H	H	H	H	3-Cl	Cl	116-119°C
9	0	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	CF ₃	102-106°C
10	2	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	CF ₃	Öl
11	0	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	CF ₃	49-53°C
12	2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	CF ₃	Öl
13 ^{c)}	1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	CF ₃	Öl
14	0	CH ₃	H	H	H	H	H	H	3-Cl	-SCH ₃	105-107°C
15	1	CH ₃	H	H	H	H	H	H	3-Cl	-S(O)CH ₃	Öl
16	0	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	-SO ₂ -n-C ₃ H ₇	Öl
17	0	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	-SCH ₃	101-103°C
18	2	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	-SO ₂ -n-C ₃ H ₇	Öl
19	2	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	-SO ₂ CH ₃	194-196°C
20	0	CH ₃	H	H	H	H	H	H	3-CH ₃	H	40-42°C
21	2	CH ₃	H	H	H	H	H	H	3-CH ₃	H	80-86°C

a) hergestellt in Beispiel 1

b) hergestellt in Beispiel 2

c) hergestellt in Beispiel 3

Untersuchungen zur Wirksamkeit als Herbizide

Wie bereits festgestellt worden ist, sind die hierin beschriebenen Verbindungen, die auf die oben beschriebene Art und Weise hergestellt wurden, phytotoxische Verbindungen, die zur Bekämpfung verschiedener Pflanzenarten geeignet und nützlich sind.

Ausgewählte Verbindungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, wurden auf die im folgenden beschriebene Art und Weise auf ihre Wirkung als Herbizide untersucht.

Herbizidtest vor dem Auslaufen: Am Tage vor der Behandlung wurden die Samen von acht verschiedenen Unkrautarten in lehmigem Sandboden in Einzelreihen ausgesät, wobei eine Reihe je Art über die Breite des Kastens verwendet wurde. Die verwendeten Unkrautarten waren: grüne Borstenhirse (FT) (*Setaria viridis*), Hühnerhirse (WG) (*Echinochloa crus galli*), Flughäfer (WO) (*Avena fatua*), Purpurwinde (AMG) (*Ipomoea lacunosa*), Sammetmalve (VL) (*Abutilon theophrasti*), Sareptasenf (MD) (*Brassica juncea*), krauser Ampfer (CD) (*Rumex crispus*) und hohes Zypergras (YNG) (*Cyperus esculentus*). Es wurden ausreichend Samen ausgebracht, so daß etwa 20 bis 40 Keimlinge je Reihe nach dem Auflaufen erhalten wurden, wobei diese Zahl von der Größe der Pflanzen abhängig war.

Unter Verwendung einer Analysenwaage wurden 600 mg der zu untersuchenden Verbindung auf einem Stück Hochglanz-Wägebapier abgewogen. Das Papier und die Verbindung wurden in eine 60 ml-Weithalsflasche gegeben und in 45 ml Aceton oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel aufgelöst. 18 ml dieser Lösung wurden in eine 60 ml-Weithalsflasche überführt und mit 22 ml einer Wasser:Aceton-Mischung (19:1), das ausreichend Polyoxyäthylen-sorbit-monolaurat als Emulgator enthielt, verdünnt, so daß eine Lösung erhalten wurde, die schließlich 0,5 Vol.-% enthielt. Diese Lösung wurde dann auf einen Kasten mit der Saat ausgesprüht, dergestalt, daß durch die Anwendung einer reihenweisen Sprühhvorrichtung mittels einer Eichung 80 gallons/acre (748 l/ha) ausgebracht wurden. Die Anwendungsmenge beträgt 4 lb/acre (4,48 kg/ha).

Nach der Behandlung wurden die Kästen in ein Gewächshaus gestellt, die Temperatur auf 70 bis 80°F (21 bis 27°C) eingestellt und durch Sprinkler berieselt. Zwei Wochen nach der Behandlung wurde der Ausmaß der Schädigung oder der Bekämpfung bestimmt, indem mit unbehandelten Kontrollpflanzen des gleichen Alters verglichen wurde. Der Ausmaß der Schädigung im Bereich zwischen 0 und 100% wird für jede Pflanzenart als % Bekämpfung aufgezeichnet, wobei 0% keine Schädigung und 100% vollständige Bekämpfung bedeuten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle II dargestellt.

Tabelle II

Herbizidtest vor dem Auflaufen (Applikationsmenge 4,48 kg/ha)

Nr.	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	CD	YNG
1	0	0	0	0	0	0	0	20
2	25	30	30	0	70	0	40	30
3	25	20	0	0	0	0	0	0
4	100	100	90	60	100	100	100	90
5	50	60	40	50	50	60	90	50
6	100	95	50	40	40	60	99	70
16	80	100	50	60	100	90	90	90
20	100	100	30	15	100	100	90	85
21	100	100	—	30	100	95	100	80

(—) Ein Strich bedeutet, daß diese Unkrautart nicht in die Testung einbezogen worden ist.

Herbizidtest nach dem Auflaufen: Dieser Test wird auf die gleiche Art und Weise durchgeführt wie der Test für die Wirksamkeit der Herbizide vor dem Auflaufen, ausgenommen, daß die Samen der acht verschiedenen Unkrautarten 10 bis 12 Tage vor der Behandlung ausgesät wurden. Weiterhin erfolgt das Begießen der behandelten Kästen nur auf der Bodenoberfläche und nicht auf dem Blattwerk der sich entwickelten Pflanzen.

Die Ergebnisse des Herbizidtests nach dem Auflaufen sind in der Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Herbizidtest nach dem Auflaufen (Applikationsmenge 4,48 kg/ha)

Nr.	FT	WG	WO	AMG	VL	MD	CD	YNG
1	20	20	10	20	40	40	20	40
2	0	60	60	50	70	30	0	15
3	20	20	0	10	0	20	0	20
4	85	90	100	45	75	30	80	65
5	55	50	60	50	75	85	65	—
6	70	70	50	60	80	70	90	—
16	95	95	40	100	100	100	100	90
20	95	75	35	40	95	75	35	80
21	80	70	30	45	80	90	50	70

(—) Ein Strich bedeutet, daß diese Unkrautart nicht mit untersucht worden ist.

Herbizidtest mit einer großen Anzahl von Unkrautarten vor dem Auflaufen: Mehrere Verbindungen wurden bei einer Applikationsmenge von 2 oder 1 lb/acre (2,24 oder 1,12 kg/ha) auf ihre Wirksamkeit als Herbizid vor dem Auflaufen bei einer größeren Anzahl von Unkrautarten untersucht.

Das Untersuchungsverfahren war im allgemeinen gleich dem Test, der für die Herbizide vor dem Auflaufen oben beschrieben worden ist, ausgenommen, daß nur 300, 150 oder 37,5 mg der zu untersuchenden Verbindung abgewogen wurden und die Applikationsmenge 40 gallons/acre betrug.

Amaranth und Krauser Ampfer (CD) wurden in diese Untersuchungen nicht mit einbezogen. Dafür wurden jedoch die folgenden Unkrautarten dem Testprogramm hinzugefügt:

Gräser: Dachtrespe	Bromus tectorum (DB)
italienisches Raygras	Lolium multiflorum (ARG)
Aleppohirse	Sorghum halepense (JG)
broadleaf signalgrass	Brachiaria platyphylla (BSG)
hemp sesbania	Sesbania exaltata (SESB)
sicklepod	Cassia obtusifolia (SP)
Spitzklette	Xanthium sp: (CB)

Die Ergebnisse dieses Tests sind in den Tabellen IV und V zusammengestellt.

Tabelle IV

Herbizidtest mit einer großen Anzahl von Unkrautarten vor dem Auflaufen (Applikationsmenge 2,24 kg/ha)

Nr.	DB	FT	ARG	WG	JG	WO	BSG	AMG	SESB	VL	SP	MD	YNG
17	95	85	35	100	85	25	90	100	100	100	40	100	95
18	0	0	0	50	20	0	15	60	45	100	0	100	---

Tabelle V

Herbizidtest mit einer großen Anzahl von Unkrautarten vor dem Auflaufen (Applikationsmenge 1,12 kg/ha)

Nr.	DB	FT	ARG	WG	JG	WO	BSG	AMG	SESB	VL	SP	MD	YNG
7	30	70	20	100	75	0	90	100	95	100	100	100	90
8	95	95	45	100	98	25	90	100	95	100	90	100	90
9	10	70	40	100	20	0	80	100	85	100	40	100	95
10	100	100	10	100	40	0	90	100	100	100	80	100	100
11	90	100	90	100	100	65	100	100	90	100	30	100	65
12	100	100	80	100	100	85	90	100	100	100	85	100	90
13	0	100	10	100	100	80	70	80	90	100	70	100	80
15	0	10	0	90	0	0	15	35	30	100	10	85	75
19	100	90	0	100	20	10	40	95	100	100	100	100	65

Herbizidtest mit einer großen Anzahl von Unkrautarten nach dem Auflaufen: Dieser Test wird auf die gleiche Art und Weise wie die Untersuchung für die Wirksamkeit im Herbizidtest nach dem Auflaufen durchgeführt, ausgenommen, daß die acht Unkrautarten-Samen, die im Herbizidtest mit einer großen Anzahl von Unkrautarten vor dem Auflaufen verwendet wurden und daß die Samen 10 bis 12 Tage vor der Behandlung ausgesät wurden. Außerdem wurde die Bewässerung der Pflanzen auf die Bodenoberfläche beschränkt, so daß das Blattwerk der sich entwickelnden Pflanzen nicht benetzt wurde.

Die Ergebnisse des Herbizidtests mit einer großen Anzahl von Unkrautarten nach dem Auflaufen sind in den Tabellen VI und VII zusammengestellt.

Tabelle VI

Wirksamkeit der Herbizide nach dem Auflaufen mit einer großen Anzahl von Unkrautarten (Applikationsmenge 2,24 kg/ha)

Nr.	DB	FT	ARG	WG	JG	WO	BSG	AMG	SESB	VL	SP	MD	YNG
17	80	100	55	95	90	20	60	100	100	100	75	100	70
18	0	100	0	98	20	0	10	70	60	100	10	100	45

Tabelle VII

Wirksamkeit der Herbizide nach dem Auflaufen mit einer großen Anzahl von Unkrautarten (Applikationsmenge 1,12 kg/ha)

Nr.	DB	FT	ARG	WG	JG	WO	BSG	AMG	SESB	VL	SP	MD	YNG
7	25	30	0	70	60	20	90	75	95	85	50	100	35
8	80	80	20	70	70	40	80	50	80	80	60	60	35
9	0	30	0	75	15	25	100	95	100	100	60	100	25
10	60	80	20	70	35	25	80	75	90	90	70	100	45
11	45	100	20	100	100	40	50	100	100	100	20	100	35
12	70	60	30	100	100	80	98	90	100	100	70	98	40
13	25	100	10	100	100	85	100	80	100	100	10	90	25
15	30	65	10	90	50	30	20	85	80	98	30	65	15
19	20	60	10	90	10	15	90	100	100	70	100	40	85

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Herbizide wirksam und können auf verschiedene Art und Weise bei unterschiedlichen Konzentrationen angewendet werden. In der Praxis werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Herbizid-Zusammensetzungen rezeptiert, indem sie in einer als Herbizid wirksamen Menge zu Zusatzstoffen und Trägermitteln, die üblicherweise zur Erleichterung der Verteilung der aktiven Bestandteile zur Anwendung in der Landwirtschaft verwendet werden, zugesetzt werden. Dabei wird durchaus berücksichtigt, daß die Rezeptur und die Art der Anwendung des Mittels die

Aktivität des Stoffes in einer gegebenen Anwendung beeinflussen kann. Diese als Herbizid wirksamen Stoffe können demnach als Granulate mit relativ großer Teilchengröße, als benetzbare Pulver, als emulgierfähige Konzentrate, als pulverförmige Stäube, als Lösungen oder als ein beliebiger anderer der bekannten Typen von Rezepturen rezeptiert werden, was schließlich von der gewünschten Art der Anwendung abhängig ist. Bevorzugte Rezepturen für die Anwendung als Herbizid vor dem Auflaufen des Saatgutes sind benetzbare Pulver, emulgierfähige Konzentrate und Granulate. Diese Zusammensetzungen können nur etwa 0,5 Gew.-% aber auch bis zu 95 oder mehr Gew.-% des aktiven Bestandteils enthalten. Eine als Herbizid wirksame Menge ist abhängig von der Art des Samens oder der Pflanzen, die bekämpft werden sollen. Die Applikationsmenge liegt im Bereich von etwa 0,05 bis etwa 25 lb/acre (0,056 bis etwa 28 kg/ha), vorzugsweise zwischen 0,1 und etwa 10 lb/acre (0,112 und etwa 11,2 kg/ha). Benetzbare Pulver liegen in Form fein verteilter Teilchen vor, die sich leicht in Wasser oder anderen Flüssigkeiten dispergieren lassen. Das benetzbare Pulver wird schließlich auf den Erdboden entweder als trockener Staub oder als eine Dispersion in Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit angewendet.

Typische Trägermaterialien für benetzbare Pulver sind u. a. Diatomeenerde, Kaoline, Tone, Sande oder andere, leicht benetzbare organische oder anorganische Verdünnungsmittel. Diese benetzbaren Pulver werden derart hergestellt, daß sie zwischen etwa 5 % und etwa 95 % des aktiven Bestandteils enthalten: Darüber hinaus enthalten sie üblicherweise kleine Mengen von Netzmitteln, Dispergierhilfsmitteln, Emulgatoren, um die Benetzung oder die Verteilung zu unterstützen.

Emulgierfähige Konzentrate sind homogene, flüssige Zusammensetzungen, die in Wasser oder anderen Flüssigkeiten dispergiert werden können. Sie können ausschließlich aus der aktiven Verbindung und einem flüssigen oder festen Emulgierhilfsmittel bestehen, oder sie können einen flüssigen Trägerstoff enthalten, z. B. Xylen, aromatische Öle, Isophoron und andere, nicht flüchtige organische Lösungsmittel. Zur Anwendung als Herbizid werden diese Konzentrate in Wasser oder in einem anderen flüssigen Trägermittel dispergiert und üblicherweise als Spritzmittel auf die zu behandelnde Fläche appliziert. Der Prozentgehalt des wesentlichen, aktiven Bestandteils kann entsprechend der Art und Weise, wie die Zusammensetzung angewendet werden soll, unterschiedlich sein, entspricht aber im allgemeinen ungefähr 0,5 bis 95 Gew.-% des aktiven Bestandteils in der Herbizid-Zusammensetzung.

Granulat-Zusammensetzungen, in denen der aktive Bestandteil auf relativ groben Teilchen haftet, werden üblicherweise ohne Verdünnung auf die Fläche angewendet, auf der eine Unterdrückung der Vegetation erwünscht ist. Typische Trägermaterialien für Granulat-Zusammensetzungen sind u. a. Sand, Diatomeenerde, Bentonit-Tone, Vermiculit, Perlit und andere organische oder anorganische Stoffe, die den aktiven Bestandteil absorbieren oder mit ihm beschichtet werden können. Üblicherweise werden die Granulat-Zusammensetzungen so hergestellt, daß sie zwischen etwa 5 und etwa 25 % des aktiven Bestandteils enthalten und darüber hinaus oberflächenaktive Stoffe, wie schwere aromatische Öle, Kerosin oder Erdölfractionen sowie Pflanzenöle.

Außerdem können diese Zusammensetzungen Haftvermittler enthalten, z. B. Dextrine, Leime oder synthetische Harze. Typische Netzmittel, Dispergierhilfsmittel oder Emulgatoren, die in landwirtschaftlichen Rezepturen verwendet werden, sind u. a. Alkyl- und Alkylarylsulfonate und ihre Natriumsalze, polyvalente Alkohole und andere Arten oberflächenaktiver Stoffe, von denen eine große Anzahl handelsüblich ist. Üblicherweise werden in einer Herbizid-Zusammensetzung 0,1 bis 15 Gew.-% des oberflächenaktiven Mittels verwendet, wenn dieser mit in die Rezeptur aufgenommen wird.

Stäube sind frei fließende Mischungen des aktiven Bestandteils mit fein verteilten Feststoffen wie Talkum, Tonen, Mehlen und anderen organischen und anorganischen Feststoffen, die als Dispergierhilfsmittel und Trägermittel für den aktiven Bestandteil dienen. Diese Stäube sind geeignete Zusammensetzungen für die Einarbeitung in den Erdboden.

Pasten sind homogene Suspensionen eines fein verteilten, festen toxischen Stoffes in einem flüssigen Trägermittel wie Wasser oder Öl, und sie werden für verschiedene Zwecke angewendet. Diese Zusammensetzungen enthalten üblicherweise zwischen etwa 5 und etwa 95 Gew.-% des aktiven Bestandteils, können darüber hinaus aber auch kleine Mengen eines Netzmittels, eines Dispergierhilfsmittels oder eines Emulgators enthalten, um die Verteilung des aktiven Bestandteils zu erleichtern. Zur Anwendung werden diese Pasten üblicherweise verdünnt und als Spritzmittel auf die zu behandelnde Fläche ausgebracht. Weitere geeignete Zusammensetzungen zur Anwendung als Herbizide sind u. a. einfache Lösungen des aktiven Bestandteils in einer Flüssigkeit, in der er in der gewünschten Konzentration vollständig löslich ist, z. B. in Aceton, alkylierten Naphthalinen, Xylen oder anderen organischen Lösungsmitteln. Weiterhin können unter Druck stehende Spritzmittel, die im Ergebnis der Verdampfung eines niedrig siedenden Lösungsmittels den aktiven Bestandteil in fein verteilter Form, normalerweise als Aerosol, erzeugen, ebenfalls verwendet werden.

Die phytotoxischen Verbindungen dieser Erfindung können auf die Pflanzen in der üblichen Art und Weise angewendet werden. Die Stäube und flüssigen Zusammensetzungen können auf die Pflanze durch Druckzerstäuber, maschinelle und Handspritzgeräte und Verstäuber aufgebracht werden. Die Zusammensetzungen können auch von Flugzeugen als Staub oder Spritzmittel angewendet werden, da sie schon bei sehr niedriger Dosierung wirksam sind. Um das Wachstum aufgehender Saaten oder auflaufender Keimlinge zu verändern oder zu bekämpfen, werden die staubförmigen oder flüssigen Zusammensetzungen mit bekannten Verfahren in den Erdboden eingearbeitet, bis in eine Tiefe von wenigstens 0,5 Zoll (12,7 mm) unter die Bodenoberfläche. Es ist nicht notwendig, daß die phytotoxischen Zusammensetzungen mit den Bodenpartikeln vermischt werden, da diese Zusammensetzungen auch durch Besprühen oder Bespritzen der Bodenoberfläche angewendet werden können. Die erfindungsgemäßen, phytotoxischen Zusammensetzungen können weiterhin als Zusatzstoffe zum Berieselungswasser, das auf das zu behandelnde Feld gegeben wird, angewendet werden. Diese Anwendungsform erlaubt das Eindringen der Zusammensetzung in den Erdboden in dem Maße, wie das Wasser darin aufgenommen wird. Staubbörmige Zusammensetzungen, Granulat-Zusammensetzungen oder flüssige Zusammensetzungen, die auf die Oberfläche des Erdbodens angewendet werden, können unter die Bodenoberfläche verteilt werden, wenn man übliche Methoden, wie Scheibenegg-, Egg- oder Mischoperationen, anwendet.

Rezepturen für emulgierfähige Konzentrate

Allgemeine Rezeptur mit Bereichen

Herbizid-Verbindung	5-55
oberflächenaktive Mittel	5-25
Lösungsmittel	20-90
	100 %

Spezielle Rezeptur

Herbizid-Verbindung	54
Handelsübliche Mischung von öllöslichen Sulfonaten und Polyoxyethylenethern	10
polares Lösungsmittel	27
Kohlenwasserstoff	9
	100 %

Rezepturen für benetzbare Pulver

Herbizid-Verbindung	3-90	Herbizidverbindung	80
Netzmittel	0,5-2	Natriumdialkyl-naphthalsulfonat	0,5
Verdünnungsmittel	70-99	Natriumlignosulfonat	7
Dispergierhilfsmittel	1-8	Attapulgit-Ton	12,5
	100 %		100 %

Rezepturen für extrudierte Granulate

Herbizid-Verbindung	1-20	Herbizid-Verbindung	10
Bindemittel	0-10	Ligninsulfonat	5
Verdünnungsmittel	70-99	Kaliumcarbonat	85
	100 %		100 %

Fließfähige Zusammensetzungen**Allgemeine Rezeptur mit Bereichen**

Herbizid-Verbindung	20-70
Oberflächenaktive Mittel	1-10
Dispergierhilfsmittel	0,05-1
Frostschutzmittel	1-10
Antimikrobielle Mittel	1-10
Entschäumer	0,1-1
Lösungsmittel	7,95-77,85
	100 %

Spezielle Rezeptur

Herbizid-Verbindung	45
Polyethylenglykol	5
Attagel	0,05
Propylenglykol	10
BIT	0,03
Silicon-Entschäumer	0,02
Wasser	39,9
	100 %

Die erfindungsgemäßen, phytotoxischen Zusammensetzungen können darüber hinaus weitere Zusatzstoffe enthalten, z. B. Düngemittel und andere Herbizide, Pestizide usw., die als Hilfsstoffe dienen oder zusammen mit einem der oben beschriebenen Zusatzstoffe verwendet werden. Andere phytotoxische Verbindungen, die zusammen mit den oben beschriebenen phytotoxischen Verbindungen eingesetzt werden können, sind z. B. Anilide wie 2-Benzthiazol-yl-oxy-N-methyl-acetanilid, 2-Chlor-2',6'-di-methyl-N-(n-propylethyl)-acetanilid, 2-Chlor-2',6'-diethyl-N-(butoxymethyl)-acetanilid; 2,4-Dichlorphenoxyessigsäuren, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure sowie deren Salze, Ester und Amide; Triazinderivate wie 2,4-Bis-(3-methoxypropylamino)-6-methylthio-s-triazin, 2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin und 2-Ethylamino-4-isopropylamino-6-methylthio-s-triazin; Harnstoffderivate wie 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff und 3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff; Acetamide wie N,N-Diallyl-2-chloracetamid und ähnliche; Benzoessäuren wie 3-Amino-2,5-dichlorbenzoessäure; Thiocarbamate wie S-(1,1-dimethylbenzyl)-piperidine-1-carbothioate (Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-(1-methyl-1-phenyl-ethylester), 3-(4-chlorphenyl)-methyl diethylcarbothioate (N,N-Diethyl-thiocarbonsäure-S-(4-chlor-phenyl-methyl)-ester), ethyl-1-hexahydro-1,4-azepine-1-carbothioate (Hexahydro-1,4-diazepin-1-thiocarbonsäure-S-ethylester), S-ethyl-hexahydro-1H-azepine-1-carbothioate (Hexahydroazepin-1-thiocarbonsäure-S-ethylester), S-Propyl-N,N-dipropylthiocarbamat, S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat, S-Ethyl-N-cyclohexyl-N-ethyl-thiocarbamat usw., Aniline wie 4-(Methylsulfonyl)-2,6-dinitro-N,N-substituierte Aniline, 4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-N,N-di-n-propylanilin, 4-Trifluormethyl-2,6-dinitro-N-ethyl-N-butylanilin, 2-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenoxy]-propionsäure, 2-(1-Ethoxyimino-butyl)-5-(2-ethylthio-propyl)-3-hydroxy-cyclohex-2-enon, (±)-2-[4-(5-Trifluormethyl-pyrid-2-yloxy)-phenoxy]propionsäurebutylester, Natrium-5-(2-chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitrobenzoat, 3-Isopropyl-3,4-dihydro-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid und 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-as-triazin-5(4H)-on oder 4-Amino-6-(1,1-dimethyl-ethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on und S-(0,0-diisopropyl)-benzene sulfonamide (0,0-Diisopropyl-sulfamoyl-benzen). In Kombination mit den aktiven Bestandteilen sind z. B. folgende Düngemittel geeignet: Ammoniumnitrat, Harnstoff und Superphosphat. Weitere geeignete Zusatzstoffe können z. B. solche Stoffe sein wie die, in denen Pflanzenorganismen Wurzeln schlagen und wachsen, z. B. Komposterde, Dung, Humus, Sand und ähnliche.