



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

636 752

⑪ Gesuchsnummer: 14113/77

⑬ Inhaber:
Monsanto Company, St. Louis/MO (US)

⑫ Anmeldungsdatum: 18.11.1977

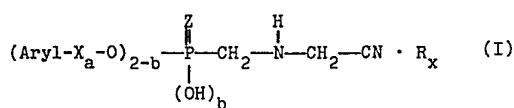
⑭ Erfinder:
Gerard Anthony Dutra, Ladue/MO (US)

⑭ Patent erteilt: 30.06.1983

⑮ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑯ **Herbizides Mittel.**

⑰ Das herbizide Mittel enthält mindestens eine Verbindung der Formel:

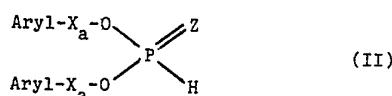


Die Salze der Formel I ($b = O$, $x = 1$) werden hergestellt durch Lösen eines Diesters der Formel I in einem wasserfreien Lösungsmittel, das eine starke Säure der Formel R enthält.

In den Formeln haben Aryl, X, Z, a, b und x die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

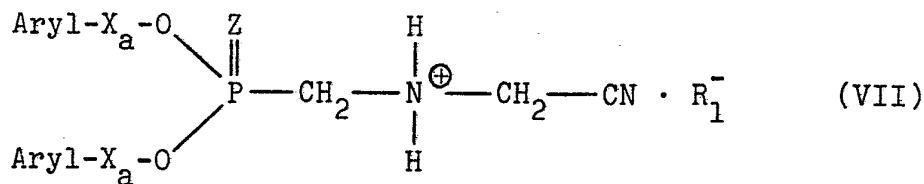
und ein inertes Streck- bzw. Verdünnungsmittel.

Die Diester der Formel I ($b = O$, $x = O$) werden hergestellt durch Umsetzung einer entsprechenden Verbindung der Formel:



mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin.

Die Monoester der Formel I ($b = 1$, $x = O$) werden hergestellt durch Lösen eines wie oben hergestellten Diesters in einem inerten Lösungsmittel, das eine äquivalente Menge Wasser enthält, um die Hydrolyse einer (Aryl-X_a-O)-Gruppe zu bewirken.



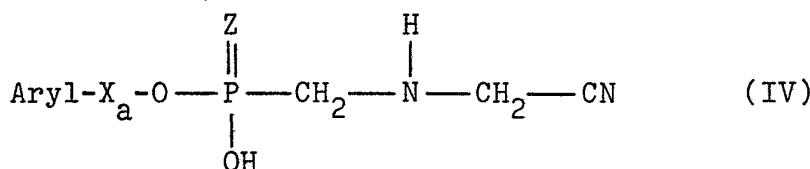
worin Aryl, X, a und Z die gleichen Bedeutungen wie im Anspruch 1 haben und R_1^- das Anion einer starken Säure mit einem pK_a -Wert in Wasser von 2,5 oder weniger ist, dadurch gekennzeichnet, dass man einen erhaltenen Diester der Formel V in einem wasserfreien Lösungsmittel, das eine starke Säure der Formel R_1H enthält, die ein Salz mit der Aminogruppe bilden kann, löst.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeich-

net, dass man die Reaktion mit im wesentlichen äquimolaren Mengen der starken Säure und des Diesters durchführt.

29. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diester O,O-Diphenyl-N-phosphonomethylglycinnitril und als starke Säure Bromwasserstoff-säure, Trifluoressigsäure oder Methansulfonsäure einsetzt.

30. Verfahren zur Herstellung eines Monoesters der For-



worin Aryl, X, a und Z die gleichen Bedeutungen wie im Anspruch 1 haben, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Verfahren des Anspruchs 23 einen Diester der im Anspruch 23 angegebenen Formel V herstellt und in einem inneren Lösungsmittel, das eine äquivalente Menge Wasser enthält, löst, um die Hydrolyse einer (Aryl-X_a-O)-Gruppe zu bewirken.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass man als den Diester O,O-Di-(phenyl)-N-phosphonomethylglycinnitril, O,O-Di-(m-nitrophenyl)-N-phosphonomethylglycinnitril oder O,O-Di-(o-chlorphenyl)-N-phosphonomethylglycinnitril herstellt.

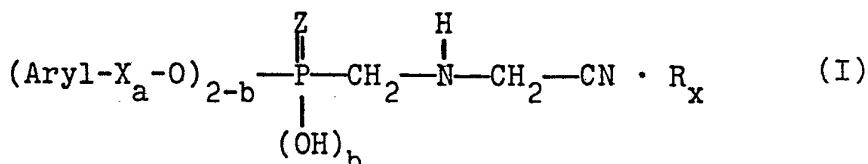
Die Erfindung bezieht sich auf ein herbizides Mittel und ein herbizides Verfahren sowie Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffe, die in dem herbiziden Mittel und dem herbiziden Verfahren verwendet werden.

Nach der US-PS 3 923 877 kann N-Phosphonomethylglycin dadurch hergestellt werden, dass man ein Dikohlenwasserstoffphosphit mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin in Gegenwart eines Katalysators, wie eines Halogenwasserstoffs, einer Lewis-Säure, eines Carbonsäurehalogenids oder eines Carbonsäureanhydrids, umsetzt und dann das erhaltene Produkt hydrolysiert. Die Ausbeuten dieses Verfahrens sind extrem gering. In der Patentschrift wird angegeben, dass die Reaktion zwischen dem Phosphit und dem Triazin unter Bildung eines Esters von N-Phosphonomethylglycinnitril als Zwischenprodukt stattfindet. Die geeigneten Ester nach der US-PS sind solche mit aliphatischen Gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder phenylsubstituierten aliphatischen Gruppen, wie Benzyl, und vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Diese Ester werden unter Bildung von N-Phosphonomethyl-

glycin, einem Nachauflaufherbizid, hydrolysiert. Es wurde festgestellt, dass das nach diesem Verfahren als Zwischenprodukt hergestellte O,O-Diäthyl-N-phosphonomethylglycinnitril keine herbizide Nachauflauf-Wirksamkeit bei 4,48 kg/ha und keine herbizide Voraauflauf-Wirksamkeit bei 5,60 kg/ha aufweist.

Es wurde nun mehr gefunden, dass bestimmte neue O,O-Diaryl-N-phosphonomethylglycinnitrile und -thiophosphonomethylglycinnitrile dadurch hergestellt werden können, dass man ein entsprechendes Diarylphosphit oder -thiophosphit mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin umsetzt, ohne dass ein Katalysator verwendet wird. Es wurde weiterhin gefunden, dass die so hergestellten Diester sowie die entsprechenden Monoester, die durch milde Hydrolyse der Diester gebildet werden, eine herbizide Vor- und Nachauflauf-Wirksamkeit aufweisen, die vollständig unerwartet ist im Hinblick auf die Inaktivität des Diäthyl-N-phosphonomethylglycinnitrils.

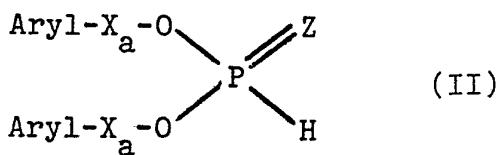
Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel enthalten eine Verbindung der Formel:



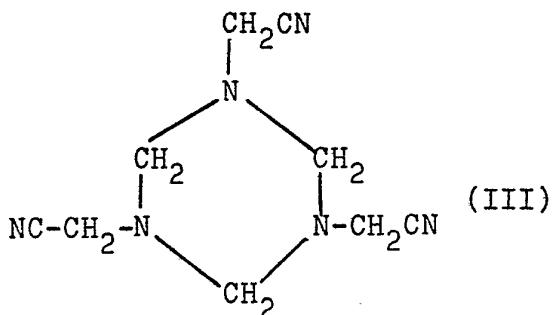
worin Aryl für Phenyl, Naphthyl und/oder Biphenyl steht, die Substituenten X an der Arylgruppe, die gleich oder verschieden sind, jeweils Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy oder Alkylthio mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Alkoxy carbonyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Cyano, Trifluormethyl oder Nitro bedeuten, Z für Sauerstoff oder Schwefel steht, a eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, b für 0 oder 1 steht, R eine starke Säure, die mit der Aminogruppe ein Salz bilden kann, bedeutet und x = 0 oder 1 ist, mit der Massgabe, dass x = 0 sein muss, wenn b = 1 ist.

Nach der oben angegebenen Bedingung bilden starke Säuren nur mit einem Diester (siehe nachfolgende Formel V) Salze. Wenn eine starke Säure zu einem Monoester (siehe nachfolgende Formel IV) zugegeben wird, kann die einzige Arylestergruppe aus dem Molekül hydrolysiert werden.

Die Verbindungen der Formel I, worin x und b = 0 sind, d.h. die Diester der Formel V, werden dadurch hergestellt, dass man einen Ester der phosphorigen oder thiophosphorigen Säure der Formel:

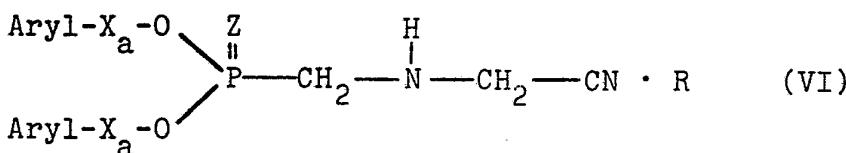


mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (das auch als N-Methylenglycinnitriltrimer bezeichnet wird) der Formel:



ohne Säurekatalysator umgesetzt. Man kann ein Gemisch aus den Verbindungen der Formel II und III bilden und auf erhöhte Temperatur erhitzen, um die Reaktion einzuleiten, und die Temperatur so lange aufrechterhalten, bis die Reaktion des Esters der Formel II mit dem Triazin der Formel III unter Bildung eines Diesters der Formel I eingetreten ist.

Obgleich in dem vorliegenden Verfahren kein Lösungsmittel erforderlich ist, ist es mitunter aus Zweckmässigkeitsgründen und zur Erleichterung der Reaktion erwünscht, ein Lösungsmittel zu verwenden. Ein Lösungsmittel ist weiterhin zur Steuerung der Reaktionstemperatur zweckmässig.



löst man einen Diester der Formel V in einem wasserfreien Lösungsmittel, wie Chloroform, das eine starke Säure enthält. Dabei kann man bei Raumtemperatur so lange röhren, bis der Diester der Formel V und die Säure reagieren und

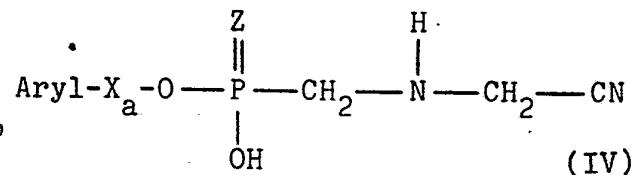
Man kann ein Lösungsmittel verwenden, in dem das Triazin der Formel III löslich ist und das nicht mit einem der Reaktionspartner reagiert. Zu solchen inerten Lösungsmitteln gehören Acetonitril, Äthylacetat, Tetrahydrofuran und der gleichen.

Es wurde festgestellt, dass die Reaktionstemperatur zwischen 25 und 110 °C liegen kann. Höhere Temperaturen können angewandt werden, aber dadurch werden keine entsprechenden Vorteile erhalten, weil die Reaktion im wesentlichen zu dem Zeitpunkt abgelaufen ist, bei dem die Temperatur über 85 °C erreicht.

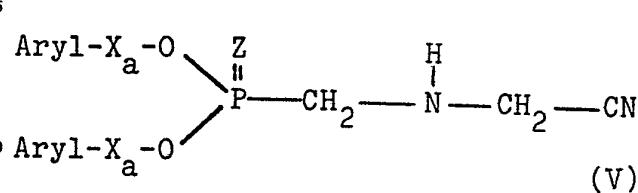
Wie den obigen Formeln II und III zu entnehmen ist, sollte, um beste Ergebnisse zu erzielen, das Verhältnis von Verbindung der Formel II zu Verbindung der Formel III 3:1 sein. Höhere oder niedrigere Verhältnisse können angewandt werden, bringen aber keine entsprechenden Vorteile, weil bei höheren Verhältnissen die überschüssige Verbindung der Formel II abgetrennt werden muss und bei niedrigeren Verhältnissen die Bildung von Nebenprodukten möglich ist.

Die Reaktion wird im allgemeinen aus wirtschaftlichen Gründen bei Atmosphärendruck durchgeführt. Es können jedoch höhere oder niedrigere Drücke angewandt werden, wobei aber keine entsprechenden Vorteile erzielt werden.

Um Verbindungen der Formel I, worin b = 1 und x = 0 ist, d.h. Monoester der Formel:



herzustellen, stellt man nach dem obigen Verfahren einen Diester der Formel:

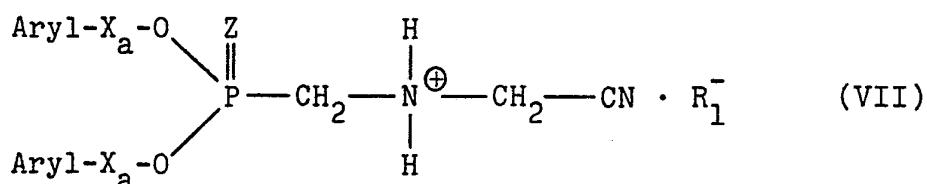


her und löst ihn in einem inerten Lösungsmittel, das eine äquivalente Menge Wasser enthält, um die Hydrolyse einer (Aryl-X_a-O)-Gruppe zu bewirken. Als Lösungsmittel für die Hydrolyse wird Aceton bevorzugt. Der gewünschte Monoester kann mittels Standardverfahren isoliert werden, z.B. durch fraktionierte Kristallisation oder durch Vakuumverdampfen des Lösungsmittels und anderer flüchtiger Hydrolysenprodukte, wobei der gewünschte Monoester aus einem geeigneten Lösungsmittel kristallisiert werden kann.

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin b = 0 und x = 1 ist, d.h. der Salze der Formel:

das Salz der Formel VI bilden. In manchen Fällen fällt das gewünschte Produkt in kristalliner Form aus der Reaktionslösung aus. Andernfalls kann man ein Gemisch von Chloroform und Diäthyläther im Volumenverhältnis 50:50 zuge-

ben, um die Kristallisation des Produktes einzuleiten oder dieses aus der Reaktionslösung als Öl abzutrennen.



dargestellt werden, worin R_1^- das Anion der starken Säure R ist.

Beispiele von Substituenten X sind Chlor, Fluor oder Brom, Methyl, Äthyl, Propyl und Butyl, Methoxy, Äthoxy und Propoxy, Methylthio, Äthylthio und Propylthio. Die durch X dargestellten Gruppen an dem gleichen Arylring können gleich oder verschieden sein.

Die starken Säuren, die zur Herstellung der Salze der Formel I, VI und VII geeignet sind, sind solche mit einem pK_a in Wasser von 2,5 oder weniger, und zu ihnen gehören beispielsweise p-Toluolsulfinsäure, p-Chlorbenzolsulfinsäure, Trichloressigsäure, Oxalsäure, Fluorborsäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoffsäure, Trifluoressigsäure, Pentafluorpropionsäure, Heptafluorbuttersäure, Trifluormethansulfinsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trichlormethanphosphonsäure, Perchlorsäure, Methansulfonsäure und dergleichen.

Zur Herstellung der Salze der Formeln I, VI und VII wird es bevorzugt, den Diester der Formel V und die starke Säure in äquimolaren Mengen zu verwenden, um die Isolierung des Salzes der starken Säure zu erleichtern. Größere oder geringere Mengen des Diesters können verwendet werden, obgleich die Isolierung des Produkts wegen der Gegenwart eines Überschusses an einem der Reaktionspartner schwieriger wird.

Die Verbindungen der Formel I sind als Herbizide sowohl zur Vorauflauf- als auch Nachauflaufanwendung geeignet.

Die nachfolgenden allgemeinen Verfahren zeigen die bevorzugten Herstellungsverfahren der verschiedenen Verbindungen.

Die Diarylester der Formel V werden vorzugsweise nach einem der beiden folgenden Verfahren hergestellt.

(A) Eine Acetonitrillösung (50 ml) von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g, 0,0167 Mol) und Diarylphosphit oder -thiophosphit (0,050 Mol) mischt man in einem Reaktionsgefäß und erhitzt während 1 bis 90 Stunden auf eine Temperatur von 45 bis 85 °C, bis das gesamte Phosphit bzw. Thiophosphit oder das gesamte Triazin verbraucht ist, was man mittels N.M.R.-Analyse feststellt. Wenn die N.M.R.-Spektralanalyse zeigt, dass keine Verunreinigungen vorhanden sind, isoliert man das Produkt durch Einengen im Vakuum. Wenn Verunreinigungen vorhanden sind, isoliert man das Produkt und reinigt mittels Kristallisieren oder durch Chromatographie. In manchen Fällen kann es schwierig sein, das Diesterprodukt in hoch reiner Form zu isolieren, weil während der vorgesehenen Isolierung eine Hydrolyse erfolgt.

(B) ein Gemisch aus einem Diarylphosphit oder -thiophosphit (0,05 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g; 0,0167 Mol) gibt man in ein Reaktionsgefäß und erhitzt während 20 Minuten bis 1 Stunde auf eine Temperatur von 60 bis 100 °C, bis das gesamte Phosphit bzw. Thiophosphit oder das gesamte Triazin verbraucht ist, was man mittels N.M.R.-Spektralanalyse feststellt. Man reinigt die Produkte durch Kristallisieren oder durch Chromatographie.

Die Verbindungen der Formel VI sind Salze der Diester der Formel V und können auch durch die Formel:

Die Monoarylester der Formel IV können dadurch hergestellt werden, dass man den Diarylester der Formel V in Aceton, das eine geringe Menge Wasser (gewöhnlich etwa 15 2 Gew.-% Wasser) enthält, löst und dass man das Reaktionsgemisch 18 bis 72 Stunden lang röhrt. Die Monoester sind gewöhnlich kristallin und werden durch Filtrieren gesammelt, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Salze der Formel VI bzw. VII werden vorzugsweise 20 mittels des nachfolgenden allgemeinen Verfahrens hergestellt. Man gibt eine Lösung der starken Säure (oder die Säure als solche) (0,01 Mol) tropfenweise zu einer Chloroformlösung des Diesters der Formel V bei Raumtemperatur und lässt stehen. Wenn sich Kristalle bilden, werden diese durch 25 Filtrieren gesammelt, mit einem 50volumprozentigen Chloroform-Äther-Gemisch gewaschen und an der Luft getrocknet. Sonst gibt man ein 50volumprozentiges Chloroform-Äther-Gemisch zu, um das Salz zum Kristallisieren oder zur Ausscheidung aus der Lösung als Öl zu bringen.

30 Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, wobei sich alle Teile auf das Gewicht beziehen, es sei denn, dass etwas anderes angegeben ist.

Beispiel 1

35 Di-(p-chlorphenyl)-phosphit (23,32 g, 78%ige Reinheit, 0,06 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (4,08 g, 0,02 Mol) mischt man in einem Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur und erhitzt das Gemisch 20 Minuten auf 100 °C, wodurch man O,O-Di-(p-chlorphenyl)-N-40 phosphonmethylglycinnitril in 100%iger Ausbeute erhält; 27 g; $n_D^{21} = 1.5747$.

Beispiel 2

Eine Acetonitrillösung (10 ml) von Di-(3,4-dimethylphenyl)-phosphit (8,7 g, 0,03 Mol) gibt man zu einer Acetonitrillösung (50 ml) von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (2,04 g, 0,01 Mol) zu und erhitzt das Gemisch bei 45 55 °C 90 Stunden. Nach Filtrieren des vorhandenen Feststoffs und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man ein 50 burgunderfarbiges Öl, das nach K.M.R.-Analyse das gewünschte Produkt und den Aminaldehyd dieses Produkts enthält. Durch Chromatographie des Öles (8,0 g) über Sili-55 kagel (450 g) mit 50% Cyclohexan/50% Äthylacetat (60 ml Fraktionen) erhält man O,O-Di-(3,4-dimethylphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril in Fraktionen 30–41, Schmelzpunkt 61–64 °C nach Entfernen des Lösungsmittels. Den Feststoff kristallisiert man aus Tetrachlorkohlenstoff-Isooctan um; Schmelzpunkt 63–66 °C; man erhält 3,1 g (40%ige Ausbeute).

Beispiel 3

Man erhitzt unter Röhren ein Gemisch von 0,02 Mol Di-(p-methylthiophenyl)-phosphit und 0,0067 Mol 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin 1 Stunde auf 80 °C, 60 wodurch man ein dunkelrotbraunes Öl erhält. Die Hälfte der Probe gibt man 8 Tage in den Kühlschrank und erhält eine halbfeste Masse. Man kristallisiert dann die Probe aus 70 ml Tetrachlorkohlenstoff um und erhält einen rosaroten Fest-

stoff. Den Feststoff löst man in 100 ml heissem Tetrachlorkohlenstoff und filtriert durch Celit, das man mit 5,0 g Silikagel abdeckt. Man konzentriert das Filtrat auf 50 ml und gibt es über Nacht in den Kühlschrank. Man filtriert die Suspension unter Bildung von 1,8 g (45%) weissen Feststoff, den man als O,O-Di-(p-methylthiophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Schmelzpunkt 64–65 °C; Analyse:

Errechnet: C 51,8, H 4,9, N 7,1
Gefunden: C 51,7, H 4,9, N 7,1.

Beispiel 4

Eine Lösung von Di-(o-methoxyphenyl)-phosphit (8,05 g, 91%ige Reinheit, 0,025 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (1,7 g, 0,0083 Mol) erhitzt man 73 Stunden bei 55 °C und filtriert dann. Man konzentriert das Filtrat zu einem dunkelbraunen Öl (9,6 g). Das Öl (5,8 g) heftet man an 8 g Silikagel an und extrahiert mit 80 ml Äthylacetat. Man konzentriert die Äthylacetatlösung und heftet das erhaltene Öl an 4,0 g Silikagel. Man extrahiert dieses Silikagel mit 70 ml Äthylacetat und konzentriert die Lösung unter Vakuum. Man erhält ein blassgelbes Öl, $n_D^{25} = 1,5542$. Es wurde festgestellt, dass das gelbe Öl O,O-Di-(o-methoxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril ist, das eine geringe Menge o-Methoxyphenol enthält.

Beispiel 5

Eine Lösung von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (13,6 g, 0,066 Mol) und Diphenylphosphit (46,8 g, 0,2 Mol) in Acetonitril (100 ml) erhitzt man bei 55 °C 48 Stunden. Die K.M.R. des rohen Reaktionsgemisches zeigt die vollständige Umwandlung zu O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril. Man entfernt das Acetonitril unter Vakuum und erhält 57 g (94,4%) viskoses schwarzes Öl. Man löst das Öl in Chloroform, gibt 114 g Silikagel zu und verdampft das Gemisch unter Vakuum zur Trockne. Das Produkt, imprägniert in Silikagel, gibt man in eine Kolonne, die eine Aufschlammung von Chloroform und Silikagel (200 g) enthält und eluiert, bis das Produkt nicht länger in dem Eluent festzustellen ist. Die Chloroformeluenten konzentriert man, löst in Methylenechlorid und wäscht zweimal mit kalter 5%iger KOH (100 ml), dann mit Wasser. Man trocknet die Methylenchloridschicht über $MgSO_4$, filtriert und verdampft und erhält 37,9 g hellgelbes Öl, das sich nach Stehenlassen verfestigt. Der Feststoff hat einen Schmelzpunkt von 64 bis 67,5 °C und wird identifiziert als O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; 75%ige Ausbeute.

Dieses kann wie folgt in den Monoester übergeführt werden:

O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (1,51 g, 0,005 Mol) röhrt man unter Erhitzen in 50 ml 2N Salzsäure, bis das gesamte Material gelöst ist (2 Stunden). Man bemerkt am Boden des Kolbens ein bernsteinfarbiges Öl und stellt es als Phenol fest. Man kühlst den Kolben auf Raumtemperatur, wäscht zweimal die Salzsäurelösung mit Methylenchlorid (25 ml), um vorhandenes Ausgangsmaterial und das in der Reaktion gebildete Phenol zu entfernen. Man kühlst die Salzsäurelösung dann in einem Eisbad, wobei sich während dieser Zeit Kristalle zu formen beginnen. Man sammelt die Kristalle, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet an der Luft. Die Kristalle sind zu identifizieren als O-Phenyl-N-phosphonmethylglycinnitril ohne bestimmten Schmelzpunkt. Sie haben die folgende Analyse:
Errechnet: C 47,79, H 4,90, N 12,39
Gefunden: C 47,52, H 4,93, N 12,12

Beispiel 6

Eine Acetonitrillösung (100 ml) von Di-(m-tolyl)-phosphit (10,7 g, 0,04 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (2,72 g, 0,0133 Mol) erhitzt man auf 50 °C während 3 Tagen. Die Lösung färbt sich weinrot, man verdampft das Lösungsmittel und erhält 12,4 g rotes Öl (92,4% Ausbeute). Das Öl (9,0 g) chromatographiert man über Silikagel unter Eluieren mit 60% Cyclohexan/40% Äthylacetat, wobei 60 ml Fraktionen entnommen werden. Die Fraktionen 45–63 sind reines O,O-Di-(m-tolyl)-N-phosphonmethylglycinnitril, $n_D^{25} = 1,5467$ (1,25 g, 14% Ausbeute) mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C 61,81, H 5,80, N 8,48
Gefunden: C 61,75, H 5,81, N 8,41

15

Beispiel 7

Man erhitzt eine Lösung von Di-(m-nitrophenyl)-phosphit (15,2 g, 83%ige Reinheit, 0,0392 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (2,66 g, 0,013 Mol) in Acetonitril 20 Stunden auf 50 °C. Die K.M.R.-Analyse zeigt eine vollständige Reaktion. Man filtriert die Lösung und entfernt das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält 13 g bernsteinfarbiges Öl, das man als O,O-Di-(m-nitrophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert mit der nachfolgenden Analyse:

Errechnet: C 45,93, H 3,34, N 14,28
Gefunden: C 45,80, H 3,39, N 14,27

Beispiel 8

Di-(p-methoxyphenyl)-phosphit (0,05 Mol, 15,63 g, 94%ige Reinheit) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g, 0,0167 Mol) löst man in Acetonitril und erhitzt die Lösung 1 Stunde am Rückfluss. Man verdampft das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält ein dunkelrosa rotes Öl (19,0 g). Dieses Öl (5 g) unterwirft man einer Hochdruck-Flüssigchromatographie unter Verwendung eines Gemisches von Cyclohexan und Äthylacetat (40/60 Vol.-%) und erhält 4,1 g O,O-Di-(p-methoxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril als Öl; $n_D^{25} = 1,5541$, 82%ige Ausbeute.

40

Beispiel 9

Ein Gemisch von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (2,04 g, 0,01 Mol) und Di-(p-fluorophenyl)-phosphit (8,8 g, 91,6%ige Reinheit, 0,03 Mol) in Acetonitril (50 ml) erhitzt man 70 Stunden auf 55 °C. Man filtriert dann das Reaktionsgemisch, entfernt das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält ein braunes Öl; $n_D^{25} = 1,5270$, Reinheit 92%: O,O-Di-(p-fluorophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril.

50

Beispiel 10

Di-(m-chlorophenyl)-phosphit (9,93 g 91,5%ige Reinheit, 0,03 Mol), gelöst in Acetonitril (20 ml), gibt man zu 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (2,04 g, 0,01 Mol) gelöst in Acetonitril (50 ml) und erhitzt das Gemisch 70 Stunden auf 55 °C. Man entfernt das Acetonitril unter Vakuum und erhält ein hellrosa Öl; $n_D^{25} = 1,5656$ mit 92%iger Reinheit: O,O-Di-(m-chlorophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril.

Die nachfolgenden Verbindungen können nach den obigen Verfahren hergestellt werden:

O,O-Di-(p-cyanophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril
O,O-Di-(p-biphenylyl)-N-phosphonmethylglycinnitril

Beispiel 11

Man löst den Diester (4,0 g, 0,099 Mol), hergestellt im Beispiel 10, in 100 ml 2%igem wässrigem Aceton und röhrt die Lösung bei Raumtemperatur 6 Tage, wobei sich während dieser Zeit ein Feststoff bildet. Man sammelt den Fest-

stoff, wäscht ihn mit Aceton und trocknet und erhält 1,55 g (60%) O-m-Chlorphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril als Feststoff; Schmelzpunkt 181–182 °C mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C 41,5, H 3,9, N 10,8
Gefunden: C 41,5, H 3,9, N 10,8

Beispiel 12

Man löst den Diester, hergestellt in Beispiel 9, (2,38 g, 0,069 Mol) in 2%igem wässrigem Aceton (100 ml) und röhrt 3 Tage bei Raumtemperatur. Die erhaltene Aufschämmung filtriert man, wäscht die Feststoffe mit Aceton und erhält 0,87 g lohfarbenen Feststoff; Schmelzpunkt 258–262 °C. Man lässt die Mutterlauge 6 Wochen stehen und sammelt die erhaltenen Feststoffe, wäscht sie mit Aceton und erhält weitere 0,8 g Material mit dem gleichen Schmelzpunkt, identifiziert als O-p-Fluorphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; 98%ige Ausbeute; Analyse:

Errechnet: C 44,3, H 4,1, N 11,5
Gefunden: C 44,3, H 4,2, N 11,5

Beispiel 13

O,O-Di-(m-tolyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (4,0 g, 0,012 Mol) löst man in Aceton (50 ml), das Wasser (1 ml) enthält, und röhrt 60 Tage bei Raumtemperatur. Man erhält drei Ausbeuten an Kristallen. Die ersten beiden Ausbeuten an Kristallen haben einen Schmelzpunkt von 161–166 °C und sind unrein. Die dritte Ausbeute hat einen Schmelzpunkt von 179 bis 179,5 °C und ist analytisch reines O-m-Tolyl-N-phosphonmethylglycinnitril, das man in 53%iger Ausbeute erhält; Analyse:

Errechnet: C 50,0, H 5,5, N 11,7
Gefunden: C 50,0, H 5,5, N 11,7

Beispiel 14

O,O-Di-(m-nitrophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (3,15 g, 0,008 Mol) löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und röhrt 16 Stunden bei Raumtemperatur. Es bilden sich Feststoffe, die man sammelt und mit Aceton wäscht; Ausbeute 1,1 g (51%). Man identifiziert das Material als O-m-Nitrophenyl-N-phosphonmethylglycinnitril mit einem Schmelzpunkt von 174 bis 176 °C unter Zerfall und der folgenden Analyse:

Errechnet: C 40,0, H 3,4, N 15,6
Gefunden: C 40,0, H 3,4, N 15,5

Beispiel 15

Eine Acetonitrillösung (100 ml) von Di-(m-trifluortolyl)-phosphit (11,64 g, 0,0314 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (2,15 g, 0,0105 Mol) erhitzt man über Nacht bei 50 °C. Man verdampft das Acetonitril unter Vakuum, wodurch sich Feststoffe zu bilden beginnen. Den Materialrückstand löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml), röhrt über Nacht bei Raumtemperatur, wobei sich während dieser Zeit Feststoffe bilden. Die Feststoffe sammelt man, wäscht sie mit Aceton und erhält 3,5 g (39,5%) weissen Feststoff; Schmelzpunkt 195–196 °C; identifiziert als O-m-Trifluortolyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Analyse:

Errechnet: C 40,8, H 3,4, N 9,5
Gefunden: C 41,0, H 3,5, N 9,7

Beispiel 16

O,O-Di-(p-chlorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (9,0 g, 0,024 Mol) löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und röhrt zwei Tage bei Raumtemperatur. Es bildet sich ein Feststoff, den man sammelt; Gewicht 2,35 g. Der Feststoff hat einen Schmelzpunkt von 170 °C unter Zerfall und wird identifiziert als O-p-Chlorphenyl-N-phosphon-

methylglycinnitril. Man lässt die Mutterlauge mehrere Wochen stehen und sammelt weitere 0,85 g. Die Gesamtausbeute an Produkt beträgt 3,2 g (51%ige Ausbeute).

Beispiel 17

Man löst 21 g einer Lösung, die 83,8 Gew.-% Di-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphit (0,05 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g, 0,0167 Mol) enthält, in 100 ml Acetonitril und erhitzt 1 Stunde auf 70 °C. Man entfernt das Acetonitrillösungsmittel unter Vakuum, löst den Rückstand in 50 ml Aceton, das 1 ml Wasser enthält, und röhrt bei Raumtemperatur. Die Kristalle (4,3 g, 30%ige Ausbeute) identifiziert man als O-(3-Methyl-4-nitrophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 181–182 °C.

15 Analyse:

Errechnet: C 42,1, H 4,2, N 14,7
Gefunden: C 42,2, H 4,3, N 14,7

Beispiel 18

20 O,O-Di-(p-methoxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,0082 Mol) löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und röhrt 3 Monate bei Raumtemperatur. Während dieser Zeit bilden sich Feststoffe. Man entfernt die Feststoffe durch Filtrieren, wäscht mit Aceton und trocknet. 25 Man identifiziert das feste Material als O-p-Methoxyphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 185–195 °C unter Zerfall. Analyse:

Errechnet: C 46,9, H 5,1, N 11,0
Gefunden: C 47,1, H 5,2, N 10,8

30 Beispiel 19

Di-(o-chlorphenyl)-phosphit (19,5 g, 80 Gew.-%, 0,05 Mol) gibt man zu einer Acetonitrillösung (50 ml) von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g, 0,01640 Mol) und erhitzt 2 Stunden auf 70 °C. Eine 15 ml Portion der Reaktionspartnerlösung konzentriert man, löst in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und röhrt über Nacht, wobei sich während dieser Zeit Feststoffe bilden. Man sammelt die Feststoffe, wäscht mit Aceton und trocknet und erhält 3,2 g (82%ige Ausbeute) Material, das man als O-o-Chlorphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Schmelzpunkt 170–171 °C; Analyse:

Errechnet: C 41,5, H 3,9, N 10,8
Gefunden: C 41,4, H 3,9, N 10,7

45 Beispiel 20

O,O-Di-(p-fluorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (2,38 g, 0,069 Mol) röhrt man in einem 50volumprozentigen Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid, 50 filtriert und gibt Methansulfinsäure (0,67 g, 0,069 Mol) zu. Man lässt die Lösung über Nacht stehen, sammelt die gebildeten Kristalle durch Filtrieren und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von 2,68 g weissem kristallinem Material, das man als das Methansulfinsäuresalz von O,O-55 Di-(p-fluorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert. Dieses Salz hat einen Schmelzpunkt von 132 bis 132,5 °C; Analyse:

Errechnet: C 44,2, H 4,0, N 6,5, S 7,4
Gefunden: C 44,0, H 4,0, N 6,6, S 7,5

60 Beispiel 21

p-Toluolsulfinsäure (1,9 g, 0,01 Mol) hält man in Benzol (100 ml) am Rückfluss und entfernt das vorhandene Wasser azeotrop mittels Benzol. Diese Benzollösung gibt man zu einer Benzol-Methylenchloridlösung (50/50 Vol.-%, 100 ml) von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,02 g, 0,1 Mol). Man röhrt das Gemisch 1 Minute bei Raumtemperatur, wobei Auskristallisieren auftritt. Die erhaltene Auf-

schlammung röhrt man bei Raumtemperatur über Nacht und filtriert dann. Man erhält einen weissen Feststoff, den man als das p-Toluolsulfonsäuresalz von O,O-Di-phenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert (4,38 g, 92,4% Ausbeute); Schmelzpunkt 152–153 °C. Analyse:

Errechnet: C 55,7, H 4,9, N 5,9
Gefunden: C 55,4, H 4,9, N 5,7

Beispiel 22

Eine Chloroformlösung von p-Chlorbenzolsulfonsäure (1,92 g, 0,01 Mol) gibt man zu einer Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol). Man röhrt das Gemisch und es beginnt nach 10 Minuten das Auskristallisieren. Man röhrt die Aufschlammung dann über Nacht, filtriert, wäscht die Feststoffe mit Chloroform und erhält 4,0 g weissen Feststoff (81%); Schmelzpunkt 149–151 °C; identifiziert als das p-Chlorbenzolsulfonsäuresalz von O,O-Di-phenyl-N-phosphonmethylglycinnitril mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C 51,0, H 4,1, N 5,7
Gefunden: C 50,7, H 4,1, N 5,7

Beispiel 23

Eine Chloroformlösung (20 ml) von Trichloressigsäure (1,63 g, 0,01 Mol) gibt man zu einer Chloroformlösung (100 ml) von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) und röhrt bei Raumtemperatur über Nacht. Ein Auskristallisieren konnte nicht eingeleitet werden und die Feststoffe wurden unter Vakuum entfernt, wodurch man ein hellgelbes Öl erhielt, 3,75 g (80%); $n_D^{25} = 1,5410$, identifiziert als das Trichloressigsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C 43,9, H 3,5, N 6,0
Gefunden: C 43,9, H 3,5, N 5,9

Beispiel 24

Eine Acetonlösung (25 ml) von Oxalsäuredihydrat (1,26 g, 10 Mol) gibt man zu einer Acetonlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,02 g, 10 Mol). Nach 10 Minuten beginnt das Salz aus der Lösung auszukristallisieren. Man röhrt die Lösung über Nacht, kühlt und sammelt die Feststoffe (1,9 g) und wäscht mit Aceton. Man erhält eine zweite Ausbeute durch Konzentrieren der Mutterlauge, 0,8 g. Die Gesamtausbeute beträgt 2,7 g, 69%, Schmelzpunkt 165 °C unter Zerfall. Man identifiziert die Kristalle als das Oxalsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Analyse:

Errechnet: C 52,1, H 4,4, N 7,1
Gefunden: C 52,1, H 4,4, N 7,1

Beispiel 25

Eine Ätherlösung von Perchlorsäure gibt man zu einer Chloroform-Ätherlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol) zu. Es kristallisiert das Perchloratsalz langsam als weisse Prismen aus. Die Feststoffe, identifiziert als das Perchlorsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril, sammelt und wäscht man mit Äther-Chloroform und erhält 0,73 g, 18%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 166–168 °C. Dieses Salz hat die folgende Analyse:

Errechnet: C 44,7, H 4,0, N 7,0
Gefunden: C 44,8, H 4,0, N 7,0

Beispiel 26

Man gibt eine Chloroform-Methanollösung von Trichlormethanphosphonsäure (1,99 g, 0,01 Mol) zu einer Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethyl-

glycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Nach 10 Minuten gibt man Äther zu, wobei sich keine Kristalle bilden. Man gibt dann Petroläther bis unmittelbar vor dem Trübungspunkt zu. Nach 10 Minuten beginnen sich Kristalle zu bilden und man lässt 5 weitere 10 Minuten stehen. Man sammelt die Kristalle in zwei Ausbeuten, 2,9 g, 58%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 145–146 °C. Man identifiziert die Kristalle als das Trichlormethanphosphonsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Analyse:

Errechnet: C 38,3, H 3,4, N 5,6
Gefunden: C 38,3, H 3,5, N 5,6

Beispiel 27

Eine Ätherlösung von Fluorborsäure gibt man zu einer 15 Chloroform-Ätherlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man röhrt die Lösung über Nacht, filtriert die Feststoffe ab, wäscht mit Äther-Chloroform (50/50) und erhält weisse Kristalle, 1,1 g 28%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 156–158 °C; man identifiziert sie 20 als das Fluorborsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Analyse:

Errechnet: C 46,2, H 4,1, N 7,2
Gefunden: C 46,0, H 4,2, N 7,2

Beispiel 28

Gasförmigen Bromwasserstoff perlt man in eine Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man lässt die Lösung über Nacht stehen, wobei das Hydrobromid auskristallisiert. Man sammelt 30 die Kristalle, wäscht mit Äther und erhält 3,0 g, 78%ige Ausbeute, die man als das Bromwasserstoffsalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Analyse:

Errechnet: C 47,0, H 4,2, N 7,3
Gefunden: C 47,1, H 4,3, N 7,4

Beispiel 29

Man gibt eine 57%ige Lösung von Jodwasserstoffsäure (2 ml) zu einer Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Die Lösung 40 wird trübe und verfärbt sich in Goldfarbe. Da sich innerhalb zwei Stunden keine Feststoffe bilden, gibt man Äther bis zum Trübungspunkt zu und es beginnt das Auskristallisieren. Man röhrt die Lösung eine weitere Stunde, sammelt die Feststoffe und identifiziert sie als das Jodwasserstoffsäure-45 salz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril in Form hellgelber Plättchen; Schmelzpunkt 163–164 °C, 2,4 g, 56%ige Ausbeute. Analyse:

Errechnet: C 41,9, H 3,8, J 29,5
Gefunden: C 41,8, H 3,8, J 29,3

Beispiel 30

Man gibt Trifluoressigsäure (1,14 g, 10 Mol) zu einer Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man röhrt die Lösung über 55 Nacht und verdampft das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält ein hellgelbes Öl, 4,0 g, 96%ige Ausbeute, $n_D^{25} = 1,5172$, das man als das Trifluoressigsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert.

60

Beispiel 31

Man gibt Trifluormethansulfonsäure (1,50 g, 10 Mol, rauchend) zu einer Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man röhrt das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur und gibt 65 Äther bis zum Trübungspunkt zu. Ein Produkt kristallisiert aus. Nach einstündigem Stehenlassen sammelt man die Feststoffe, wäscht sie mit Chloroform-Äther (50%) und erhält 3,8 g, 84%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 119–120 °C, das man

als das Trifluormethansulfonsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Analyse:
 Errechnet: C 42,5, H 3,6, N 6,2
 Gefunden: C 42,7, H 3,6, N 6,2

Beispiel 32

Zu einer Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (15,1 g, 0,05 Mol) gibt man Methansulfosäure (5,0 g, 0,051 Mol) und röhrt die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur. Man sammelt den ausgefällten Feststoff, wäscht ihn mit Äther und trocknet. Der Feststoff wiegt 15,90 g und man identifiziert ihn als das Methansulfosäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 147–150 °C; Ausbeute an Salz 82,1%. Analyse:

Errechnet: C 44,2, H 4,0, N 6,5, S 7,4
 Gefunden: C 44,0, H 4,0, N 6,6, S 7,5

Beispiel 33

Eine Ätherlösung (10 ml) von Salpetersäure (70 Gew.-%, 9,0 g, 0,01 Mol) gibt man zu einer Chloroformlösung (100 ml), die O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) enthält. Es tritt keine Trübung ein. Man gibt weiteren Diäthyläther und dann Isooctan (20 ml) zu, wobei zu diesem Zeitpunkt das Auskristallisieren von Feststoffen aus der Lösung beginnt. Man röhrt das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur, sammelt die Kristalle, wäscht mit Chloroform und trocknet an der Luft. Man erhält 2,66 g Kristalle, die man als das Salpetersäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Schmelzpunkt 116–116,5 °C; Ausbeute 72% der theoretischen Menge. Analyse:

Errechnet: C 49,42, H 4,42, N 11,5
 Gefunden: C 49,2, H 4,42, N 11,6

Beispiel 34

Zu einer Lösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) in Chloroform (100 ml) gibt man eine Ätherlösung von 98%iger Schwefelsäure (1,01 g, 0,01 Mol). Man gibt weiteres Chloroform zu und röhrt das Gemisch zwei Stunden. Man entfernt die Feststoffe durch Filtrieren und wäscht mit Chloroform, dann mit Äther, trocknet und erhält 3,9 g Material, das man als das Schwefelsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Schmelzpunkt 151–151,5 °C; Ausbeute 100%; Analyse:

Errechnet: C 45,0, H 4,28, S 8,01
 Gefunden: C 44,90, H 4,27, S 8,05

Beispiel 35

Man gibt eine Ätherlösung von Phosphorsäure (0,01 Mol) zu einer Chloroformlösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) bei Raumtemperatur unter Röhren zu. Die Lösung wird sofort trüb. Man erhält ein Öl an dem Boden des Kolbens. Nach Kühlung dekantiert man das Lösungsmittel ab, verdampft zur Trockne und trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Den Feststoff identifiziert man als das Phosphorsäuresalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 74,5–78,5 °C. Man erhält das Salz in 25%iger Ausbeute; Analyse:

Errechnet: C 45,0, H 4,5, N 7,0
 Gefunden: C 44,8, H 4,6, N 7,1

Beispiel 36

Eine heterogene Lösung von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (60,4 g, 0,2 Mol) in Äthanol (500 ml) kühlt man in einem Eisbad und perlt trockenen HCl

durch. Man lässt die Lösung stehen, gibt Äthyläther zu und sammelt den weissen Feststoff durch Saugfiltrieren. Man erhält weiteren weissen Feststoff nach Durchperlen von trockenem HCl durch die Äthanol-Äthermutterlauge bei etwa 5 0 °C, den man sammelt und mit Äther wäscht. Die Ausbeute beträgt 62,7 g (93%) an Hydrochloridsalz von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 112–123 °C. Analyse:

Errechnet: C 53,19, H 4,79, N 8,27
 Gefunden: C 53,51, H 4,78, N 8,30

Beispiel 37

Man gibt Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphit (17,8 g, 0,05 Mol) zu einer Acetonitrillösung (50 ml) von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g, 0,0164 Mol) 15 und erhitzt das Gemisch 18 Stunden bei 80 °C. Die schwarze Lösung, die sich bildet, filtriert man ab und konzentriert sie zu einem Öl. Ein Teil (7 g) chromatographiert man über Sili-kagel (450 g) mit 70% Cyclohexan/30% Äthylacetat (60 ml Fraktionen) und erhält 1,0 g (14%) O,O-Di-(2,4,6-trimethylphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 118–120 °C, in den Fraktionen 28–40, die nach Stehenlassen auskristallisieren. Analyse:

Errechnet: C 65,27, H 7,04, N 7,25
 Gefunden: C 65,38, H 7,07, N 7,18

Beispiel 38

Man erhitzt eine Lösung des Diesters von Beispiel 3 (0,025 Mol) in feuchtem Aceton (50 ml) 2 Stunden am Rückfluss und lässt sie dann 5 Tage bei Raumtemperatur stehen. 30 Man filtriert die Suspension unter Bildung eines unreinen rosaroten Feststoffs (0,9 g). Man gibt das Filtrat in einen verschlossenen Kolben und lässt es weitere 30 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die erhaltene Suspension filtriert man und wäscht den Feststoff mit Aceton (50 ml). Man erhält 35 4,5 g (66%) O-p-Methylthiophenyl-N-phosphonmethylglycinnitril als weissen Feststoff; Schmelzpunkt 250–253 °C (Zerfall). Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet: C 44,12, H 4,81, N 10,29
 Gefunden: C 44,26, H 4,86, N 10,22

Beispiel 39

Diphenylthiophosphit (8,2 g, 0,0246 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (1,68 g, 0,00823 Mol) löst man in Acetonitril (50 ml) und erhitzt die Lösung 2 45 Stunden auf 60 bis 65 °C. Das erhaltene Öl chromatographiert man über Sili-kagel (450 g), wobei man mit 60% Cyclohexan/40% Äthylacetat (60 ml Fraktionen) eluiert unter Bildung von 1,6 g (20%) O,O-Diphenyl-N-thiophosphonmethylglycinnitril, $n_D^{25} = 1,5847$, in Fraktion 30.

50 Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet: C 56,60, H 4,75, N 8,80, S 10,07
 Gefunden: C 56,40, H 4,80, N 8,73, S 10,26

Beispiel 40

55 Man erhitzt eine Acetonitrillösung (100 ml) von Di-(β -naphthyl)-phosphit (33,5 g, 0,1 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (20,4 g, 0,1 Mol) eine Stunde am Rückfluss und konzentriert dann zu einem rotbraunen Öl. Man reinigt eine 10 g Probe mittels Hochdruck-Flüssig-

60 chromatographie über Sili-kagel, wobei man mit 60% Cyclohexan/40% Äthylacetat (20 ml Fraktionen) eluiert. Man gibt die Fraktionen 45–64 zusammen und konzentriert und erhält ein Öl, das aus Tetrachlorkohlenstoff auskristallisiert unter Bildung von 1,1 g O,O-Di-(β -naphthyl)-N-phosphonmethylglycinnitril als in braun gefärbten Feststoff; Schmelzpunkt 104–105 °C. Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet: C 68,65, H 4,76, N 6,96
 Gefunden: C 68,58, H 4,79, N 6,92

Beispiel 41

Eine Lösung von Di-(3,4-methylendioxyphenyl)-phosphit (0,05 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (0,0167 Mol) in Acetonitril (75 ml) erhitzt man 3 Stunden auf 75 °C und lässt sie dann bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Die erhaltene Lösung konzentriert man zu einem bernsteinfarbenen Öl. Zu einer Chloroformlösung (100 ml) des Öles (7,6 g, 0,02 Mol) gibt man Methansulfonsäure (1,92 g, 0,02 Mol) tropfenweise zu. Nach 15 Minuten Rühren gibt man Äther (200 ml) zu und fällt einen weissen Feststoff aus. Den Feststoff kristallisiert man zweimal aus Aceton um und erhält 4,6 g (47%) Methansulfonsäuresalz von O,O-Di-(3,4-methylendioxyphenyl)-N-phosphomethylglycinnitril; Schmelzpunkt 135–136,5 °C. Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet: C 44,45, H 3,94, N 5,76
Gefunden: C 44,26, H 3,94, N 5,71

Beispiel 42

Eine Lösung von 0,01 Mol des bernsteinfarbigen Öls von Beispiel 41 in nassem Aceton (70 ml) hält man 4 Tage am Rückfluss. Man lässt dann die bernsteinfarbige Lösung einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Die erhaltene Suspension filtriert man und erhält 1,7 g O-(3,4-Methylendioxyphenyl)-N-phosphomethylglycinnitril als weissen Feststoff; Schmelzpunkt 160–161 °C.

Beispiel 43

Eine Lösung von Di-(3,4-dichlorphenyl)-phosphit (0,04 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (0,013 Mol) in Acetonitril (40 ml) erhitzt man unter Rühren auf 80 °C und hält diese Temperatur 18 Stunden bei. Die erhaltene Lösung konzentriert man zu einem Öl, gibt nasses Aceton (80 ml) zu und hält das Gemisch 80 Stunden am Rückfluss. Die erhaltene Suspension filtriert man und erhält einen weissen Feststoff, den man mit Aceton (50 ml) wäscht unter Bildung von 6,3 g (53%) O-(3,4-Dichlorphenyl)-N-phosphomethylglycinnitril; Schmelzpunkt 169–170 °C.

Beispiel 44

Man gibt Diphenylphosphit (234 g, 1,0 Mol) zu einer Acetonitrillösung (300 ml) von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (68 g, 0,333 Mol) und erhitzt 3 Stunden bei 75–82 °C. Man kühl die Lösung und konzentriert unter Vakuum, wodurch man ein schwarzes Öl erhält, das hauptsächlich das Produkt von Beispiel 5 enthält. Eine Probe dieses Öls (101 g) heftet man auf Silikagel (das man in Chloroform gelöst hat, wobei man weiteres Silikagel zugibt und das Lösungsmittel verdampft) und chromatographiert dieses Material über Silikagel (1,1 kg), wobei man mit Chloroform (11 Fraktionen) eluiert. Man mischt die Fraktionen 13–14, konzentriert sie und kristallisiert sie aus Dichlormethan-Cyclohexan um und erhält 51 g O,O-Diphenyl-N-phosphomethylglycinnitril.

Die Feststellung, dass die Verbindungen der Formel I in hohen Ausbeuten aus der Reaktion eines Diarylphosphits mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin ohne Katalysator hergestellt werden können, ist völlig unerwartet im Hinblick auf die Offenbarungen der US-Patentschrift 3 923 877. Es wird dort die Verwendung eines sauren Katalysators, wie eines Halogenwasserstoffs, einer Lewis-Säure, eines Carbonsäureanhydrids oder eines Säurehalogenids gefordert. Nach dem einzigen Beispiel in dieser US-PS wird eine errechnete Ausbeute von nur 6,12% Diäthylester von N-Phosphomethylglycinnitril durch die Reaktion einer Lösung von Diäthylphosphit und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin, gesättigt mit Chlorwasserstoff erhalten.

Im Gegensatz zu derartig niedrigen Ausbeuten sind nach dem hier offenbarten Verfahren Ausbeuten an Diarylester von N-Phosphomethylglycinnitril von etwa 45 bis 100% zu erhalten. Überraschenderweise konnte, wenn man das Beispiel der US-Patentschrift 3 923 877 mit stöchiometrischen Mengen der Reaktionspartner und ohne den Chlorwasserstoffkatalysator durchführt, keine Reaktion festgestellt werden, wenn man das Verfahren bei 40 °C durchführt oder sogar nach 24 Stunden Reaktionszeit bei 100 °C. Das gleiche negative Ergebnis erhält man, wenn man das Beispiel, wie oben (ohne Säurekatalysator) durchführt, wenn man Acetonitril als Lösungsmittel für die Reaktionspartner verwendet und die Reaktion 24 Stunden bei 100 °C durchführt. In einem weiteren Versuch, bei dem das Verfahren der US-PS wie oben, jedoch unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel für die Reaktionspartner ausgeführt wurde, ist ebenso keine Reaktion bei 40 °C oder bei 100 °C festzustellen.

Wenn man einen Säurekatalysator der in der US-Patentschrift 3 923 877 beschriebenen Art in der Reaktion eines Diarylphosphits, d. h. Diphenylphosphit, mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin in Gegenwart von Chlorwasserstoff nach dem in dem Beispiel der US-PS beschriebenen Verfahren verwendet, erhält man nur eine Ausbeute von 15% an gewünschtem Diester im Vergleich zu der im Beispiel 5 erhaltenen Ausbeute von 75%. Diese Ergebnisse zeigen, dass ganz bedeutende, zurzeit nicht erklärbare Unterschiede zwischen der Reaktion von Dialkylphosphiten und der Reaktion von Diarylphosphiten mit 1,3,5-Tricyanomethylhexahydro-1,3,5-triazin bestehen.

Beispiel 45

Die herbizide Nachauflauf-Wirksamkeit der verschiedenen Verbindungen der Formel I wird nachfolgend demonstriert. Die Wirkstoffe werden in Sprühform auf 14 bis 21 Tage alte Anpflanzungen der verschiedenen Pflanzenspezies aufgebracht. Das Sprühmittel, eine Lösung in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel und Wasser, die den Wirkstoff und ein oberflächenaktives Mittel (35 Teile Butylaminsalz von Dodecylbenzolsulfonsäure und 65 Teile Tallöl kondensiert mit Äthlenoxid im Verhältnis von 11 Mol Äthlenoxid zu 1 Mol Tallöl) enthält, wird auf den Pflanzen in verschiedenen Aussaatpfannen mit verschiedenen Anwendungsverhältnissen (kg pro ha) Wirkstoff aufgebracht. Die behandelten Pflanzen werden in ein Gewächshaus gegeben und die Wirkungen beobachtet und nach etwa 2 oder etwa 4 Wochen festgehalten. Die Werte sind in den Tabellen I und II angegeben.

In den Tabellen I und II wird die herbizide Nachauflauf-Wirksamkeit wie folgt indexiert:

Ansprechen der Pflanzen	Index
0–24%ige Schädigung	0
25–49%ige Schädigung	1
50–74%ige Schädigung	2
75–99%ige Schädigung	3
Alle Pflanzen abgetötet	4
Spezies nicht vorhanden zum Zeitpunkt der Behandlung	
	*

In den Tabellen gibt WnB die Anzahl der Wochen nach der Behandlung an, und die behandelten Pflanzenspezies werden je durch den folgenden Kodebuchstaben dargestellt:

65 A - Ackerkratzdistel	E - Gartenmelde
B - Klette	F - Knöterich
C - Knopfkraut	G - Erdmandel
D - Trichterwinde	H - gemeine Quecke

I - Vogelhirse (Johnson Gras)
 J - Trespe
 K - Hühnerhirse

L - Sojabohnen
 M - Zuckerrüben
 N - Weizen

O - Reis
 P - Mohrenhirse
 Q - Windenknöterich

R - Hemp Sesbania
 S - Kolbenhirse
 T - Bluthirse

Tabelle I

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzenspezies											
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
1	4	11.2	3	4	4	1	4	4	3	2	3	3	3	
	4	5.6	3	3	4	2	4	4	2	1	1	2	3	
2	4	11.2	4	4	3	2	4	3	3	2	2	3	4	
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	2	1	1	4	3	
3	4	11.2	3	3	3	3	4	4	2	3	3	2	3	
	4	5.6	3	4	1	2	4	4	2	2	2	1	2	
4	4	11.2	4	4	3	4	4	4	2	2	2	4	3	
	4	5.6	4	3	3	2	3	4	2	1	1	3	4	
5	4	11.2	2	4	3	4	4	3	2	2	3	3	4	
	4	4.48	3	4	3	3	4	4	2	1	2	1	3	
6	4	11.2	3	4	4	3	4	4	1	2	2	2	3	
	4	5.6	2	4	1	3	4	4	1	1	3	1	3	
7	4	11.2	2	3	2	1	4	3	2	1	4	2	2	
	4	5.6	3	2	2	1	3	3	1	1	4	1	3	
8	4	11.2	2	4	2	1	4	4	2	3	4	1	3	
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	2	1	4	1	3	
9	4	11.2	4	4	4	3	4	4	1	3	2	3	4	
	4	5.6	4	4	4	2	4	4	1	3	2	3	4	
10	4	11.2	4	4	3	3	4	4	2	3	3	4	4	
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	1	2	1	3	4	
11	4	11.2	4	4	4	4	4	4	3	3	2	3	4	
	4	5.6	4	4	4	2	4	4	2	3	1	3	4	
12	4	11.2	4	4	3	2	4	4	2	3	4	2	4	
	4	5.6	4	4	3	2	4	4	3	3	3	1	4	
13	4	11.2	2	*	4	4	4	3	3	3	4	3	4	
	4	4.48	3	*	3	3	4	2	3	3	3	3	3	
14	4	11.2	4	4	4	3	4	4	4	2	2	3	4	
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	1	1	2	3	4	
15	4	11.2	4	4	4	2	4	4	4	3	3	4	4	
	4	5.6	3	4	0	1	3	4	2	2	4	3	3	
16	4	11.2	4	4	3	1	4	4	3	4	4	2	4	
	4	5.6	4	4	2	1	4	4	2	3	4	0	3	
17	4	11.2	4	4	4	3	4	4	3	3	4	3	4	
	4	5.6	3	4	4	3	4	4	2	2	4	3	4	
18	4	11.2	3	3	3	2	4	4	2	2	3	2	3	
	4	5.6	4	3	2	2	4	4	2	1	3	1	3	
19	4	11.2	4	4	4	2	2	2	3	1	3	0	2	
	4	5.6	2	4	1	1	2	2	3	1	1	0	2	
20	4	11.2	3	4	2	2	3	4	2	3	3	2	3	
	4	5.6	3	3	1	2	4	4	2	1	3	2	3	
21	4	11.2	4	4	3	2	4	4	2	3	4	3	3	
	4	5.6	2	3	3	2	4	4	2	2	2	3	3	
22	4	11.2	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	
	4	5.6	3	3	4	2	4	4	3	3	3	2	4	
23	4	11.2	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	
	4	5.6	4	4	4	3	4	4	4	2	3	4	4	
24	4	11.2	4	3	4	3	4	4	3	4	3	4	4	
	4	5.6	3	4	4	1	4	4	2	2	1	3	3	
25	4	11.2	4	4	4	3	4	4	4	3	2	4	4	
	4	5.6	4	4	4	2	4	4	2	1	2	4	3	
26	4	11.2	3	4	3	3	4	4	4	1	1	2	3	
	4	5.6	2	3	2	2	4	4	1	1	2	2	3	
27	4	11.2	2	3	3	2	4	4	4	1	1	1	2	
	4	5.6	2	3	3	2	4	4	1	1	1	1	2	
28	4	11.2	2	4	4	3	4	4	4	2	1	3	4	
	4	5.6	3	3	3	2	3	3	1	0	1	1	3	
29	4	11.2	3	3	4	2	3	4	2	1	4	2	4	
	4	5.6	4	3	3	2	3	4	2	1	3	1	4	

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzenspezies											
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
30	4	11.2	3	3	3	3	4	4	3	2	2	2	2	3
	4	5.6	4	3	3	2	4	3	1	1	2	2	1	3
31	4	11.2	2	4	3	4	4	4	1	2	2	2	2	3
	4	5.6	2	3	2	2	3	3	1	0	4	1	2	2
32	4	11.2	4	4	4	4	4	4	2	2	4	4	4	4
	4	5.6	2	4	4	4	4	4	2	2	2	4	4	4
33	4	11.2	4	4	3	4	4	4	3	4	4	3	4	4
	4	5.6	4	*	4	2	4	4	3	3	4	3	4	4
34	4	11.2	4	4	4	4	4	4	2	3	3	3	3	4
	4	5.6	2	3	4	2	4	3	2	3	3	3	3	3
35	4	11.2	4	4	3	3	4	4	2	2	3	3	3	4
	4	5.6	4	3	4	2	4	4	2	3	3	3	3	3
36	4	11.2	3	4	4	3	4	4	3	3	3	4	4	4
	4	5.6	4	4	2	3	4	3	2	3	4	2	3	3
37	4	11.2	4	4	4	3	4	4	3	3	4	4	4	4
	4	5.6	4	4	4	3	4	4	3	3	3	3	3	4
38	2	11.2	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	5.6	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
39	4	11.2	2	4	3	1	4	4	3	3	4	2	2	3
	4	5.6	2	3	2	1	2	2	3	2	4	2	2	3
40	4	11.2	1	2	1	1	4	1	1	1	2	0	2	2
42	4	11.2	4	4	4	4	4	4	3	3	4	4	3	4
	4	5.6	4	3	2	3	4	4	3	2	4	4	1	4

Tabelle II

Verbind-	WnB	kg/ha	Pflanzenspezies															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
1	4	5.6	4	2	2	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	3	3
	4	1.12	2	1	1	1	2	2	1	1	1	2	2	2	1	2	3	3
	4	.28	1	1	0	1	1	1	1	1	0	2	2	1	0	1	1	1
2	4	5.6	4	3	2	3	3	3	4	2	4	4	4	3	3	4	3	3
	4	1.12	2	1	1	1	1	1	2	1	1	2	2	2	1	1	2	2
	2	.28	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
3	4	5.6	3	3	4	4	3	3	4	2	3	4	4	1	3	3	3	4
	4	1.12	2	1	1	1	2	2	1	1	1	2	1	1	2	2	2	2
	4	.28	1	0	0	0	1	1	0	1	0	1	0	0	0	1	1	1
4	4	5.6	4	3	2	3	3	3	1	2	2	4	4	3	1	2	3	3
	4	1.12	2	1	1	1	3	2	1	1	1	3	2	2	1	1	1	2
	4	.28	1	0	1	0	1	1	1	1	0	2	0	0	0	0	0	0
5	4	4.48	4	3	3	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	4	3	4
	4	.224	1	0	1	0	3	2	1	2	0	2	0	1	1	3	3	3
6	4	1.12	2	1	1	3	4	2	1	2	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	.28	1	1	1	1	3	2	1	2	2	2	2	2	1	3	2	3
	4	.056	1	0	0	0	1	1	0	1	1	0	2	0	0	0	0	0
7	4	1.12	0	0	0	0	1	2	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
8	4	1.12	1	1	1	1	2	2	1	1	0	2	3	2	1	0	1	4
9	4	5.6	4	3	2	3	3	3	3	1	2	4	4	4	3	4	4	4
	4	1.12	2	2	2	3	3	3	1	2	4	4	4	4	2	4	3	4
	4	.28	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2	2	2	1	2	2	2
10	4	5.6	3	3	2	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	3	2	3	3	2	2	3	2	4	4	4	2	4	3	4
	4	.28	1	1	1	1	1	1	2	1	1	4	2	2	0	2	1	2
13	4	4.48	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	4	3	4	3	4
	4	1.12	1	2	1	2	2	3	2	2	2	3	1	1	2	4	3	3
	4	.224	1	0	0	2	2	1	1	1	1	3	1	1	1	4	2	3
14	4	5.6	3	3	3	3	3	2	1	2	4	4	4	4	2	4	4	4
	4	1.12	2	2	1	2	2	2	0	2	2	4	3	3	2	2	3	4
15	4	1.12	1	0	0	0	3	2	0	1	0	2	4	1	2	4	1	3

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbin- dung	WnB	kg/ha	Pflanzenspezies															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
16	4	5.6	2	1	1	2	3	3	1	2	2	2	4	1	0	2	2	3
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	1	3	2	1	0	2	1	2
	4	.28	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0
17	4	5.6	2	1	4	4	4	3	1	2	2	4	4	3	3	4	4	4
	4	1.12	2	0	1	2	4	3	1	2	2	4	3	2	2	2	2	4
	4	.28	1	1	1	1	1	2	1	0	1	0	2	2	1	1	1	2
18	4	5.6	2	2	3	3	4	2	2	2	1	4	4	1	3	3	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	1	3	2	1	1	1	3	3
	4	.28	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	1	1
19	4	5.6	3	1	1	4	3	3	2	2	3	4	4	3	1	4	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	1	2	2	1	0	3	1	3
	4	.28	1	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	1	1
20	4	5.6	1	2	3	4	4	2	4	2	2	4	4	3	3	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	1	2	2	1	1	1	4	4	2	1	2	2	3
	4	.28	2	1	1	3	3	2	1	1	1	2	2	1	1	2	2	3
21	4	5.6	2	1	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	1	2	2
	4	1.12	1	2	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	0	1	2	2
	4	.28	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	0	0	1	1
22	4	5.6	3	3	2	4	4	3	1	1	1	4	4	4	3	2	1	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	1	2	4	3	2	1	3	2
	4	.28	1	0	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1	1	0	1	2
23	4	5.6	3	2	3	3	4	4	1	1	3	2	4	4	3	3	4	4
	4	1.12	2	1	1	2	3	2	1	1	2	2	4	4	2	1	3	2
	4	.28	1	1	1	0	1	1	0	1	1	4	2	1	0	1	1	2
24	4	5.6	4	4	2	4	4	4	2	4	3	4	4	4	3	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	3	4	2	1	2	3	4	4	2	1	4	4	4
	4	.28	1	0	0	1	2	1	0	1	1	4	2	1	0	1	1	2
25	4	5.6	3	3	2	4	4	3	1	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	3	3	2	1	2	2	4	3	3	1	3	2	3
	4	.28	1	0	0	0	2	1	0	1	2	3	2	1	0	1	1	2
26	4	5.6	4	3	4	4	4	3	2	4	4	4	4	4	3	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	3	3	2	1	2	2	4	4	4	2	4	4	4
	4	.28	1	1	1	1	2	2	1	2	1	2	2	2	1	4	3	3
27	4	5.6	4	4	3	4	4	3	2	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	1	3	2	2	2	2	3	3	2	2	4	3	4
	4	.28	2	0	0	0	2	1	1	1	2	2	2	2	1	2	2	2
28	4	5.6	3	4	3	3	4	3	2	4	3	4	4	4	3	2	4	4
	4	1.12	2	1	1	2	3	2	1	2	2	3	3	2	2	4	3	3
	4	.28	1	0	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	2	1	2	2
29	4	5.6	4	4	4	3	3	4	1	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	2	1	2	3	2	1	2	2	4	4	2	2	3	3	4
	4	.28	1	0	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	0	2	2
30	4	5.6	4	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	1	2	1	1	2	2	4	4	4	4	1	2	2
	4	.28	1	1	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	0	2	2	2
31	4	5.6	3	3	2	2	3	3	1	3	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	3	1	1	4	4	2	2	2	4	4	4	4	3	3	3
	4	.28	1	0	0	1	2	1	1	1	1	3	2	1	1	1	2	2
32	4	5.6	4	4	3	4	4	4	2	3	1	1	4	3	2	3	1	4
	4	1.12	2	1	1	1	2	3	1	1	4	3	2	3	1	2	3	3
	4	.28	1	1	0	1	1	1	0	0	0	1	1	1	0	1	2	2
33	4	5.6	2	3	2	4	4	4	3	1	2	1	4	4	3	4	4	3
	4	1.12	0	2	1	1	4	2	1	1	1	0	2	1	1	1	1	2
	4	.28	1	1	0	0	2	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	2
34	4	5.6	3	3	3	4	4	4	2	1	2	2	4	2	1	3	4	4
	4	1.12	2	1	1	0	4	3	1	1	1	4	2	1	2	2	2	2
	4	.28	1	*	0	0	2	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1
35	4	5.6	2	2	1	4	4	3	2	2	2	2	4	4	2	2	2	2
	4	1.12	1	2	1	1	2	2	1	1	1	3	2	1	1	2	2	2
	2	.28	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
36	4	5.6	3	2	3	3	4	3	3	2	2	2	3	4	3	3	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	2	2	1	2	1	2	1	1	1	1	2	2
	4	.28	1	0	0	1	1	1	0	1	1	1	0	0	0	1	0	1
37	4	5.6	3	1	1	3	4	3	1	2	1	1	4	3	2	1	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	0	2	1	1	1	2	3	3
	4	.28	1	0	1	1	3	2	1	1	0	2	1	0	1	1	2	2

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbin- dung	WnB	kg/ha	Pflanzenspezies															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
39	4	5.6	2	3	3	4	4	3	4	2	2	4	4	3	3	4	4	3
	4	1.12	1	2	1	1	2	1	1	2	1	2	3	1	1	2	2	3
	4	.28	1	0	1	0	1	1	0	1	0	2	1	1	0	1	1	2
	42	5.6	3	4	2	4	3	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4
42	4	1.12	1	1	1	1	3	3	1	2	2	4	4	1	1	3	3	3
	4	.28	1	0	0	0	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	1	3

Beispiel 46

Die herbizide Vorauflauf-Wirksamkeit der verschiedenen Verbindungen der Formel I wird nachfolgend demonstriert. Pflanzboden guter Qualität wird in Aluminiumpfannen gegeben und auf eine Tiefe von 9,5 bis 12,7 mm von jeder Pfanne verdichtet. Eine voraus bestimmte Anzahl von Samenkörnern oder Fortpflanzungstrieben von jeder der verschiedenen Pflanzenarten wird oben auf den Boden jeder Pfanne gelegt und dann eingepresst. Die herbiziden Zubereitungen werden unter Verwendung der Wirkstoffe der Formel I (wie im Beispiel 45 beschrieben) dadurch angewendet, dass man sie mit der Oberschicht des Bodens mischt oder sie in die Oberschicht des Bodens einbringt.

Bei diesem Verfahren wird der Boden, der zum Abdecken der Sämlinge oder der Triebe erforderlich ist, gewogen und mit einer herbiziden Zubereitung, die die bekannte Menge Wirkstoff enthält, gemischt. Die Pfannen werden dann mit dem Gemisch gefüllt und eingeebnet. Wasser wird in der Weise zugeführt, dass man den Boden in den Pfannen Feuchtigung durch Öffnungen im Boden der Pfannen aufziehen lässt. Die Samen und Triebe enthaltenden Pfannen

werden auf ein nasses Sandbad gestellt und etwa zwei Wochen unter den gewöhnlichen Bedingungen von Sonnenlicht und Bewässerung gehalten. Nach dieser Zeit wird die Anzahl der aufgelaufenen Pflanzen jeder Art festgestellt und mit einer nicht behandelten Kontrolle verglichen.

Für die Darstellung der herbiziden Vorauflauf-Wirksamkeit verwendet man den nachfolgenden Index, der in durchschnittlich erreichtem Prozentsatz der Kontrolle der Spezies angibt.

25	% Kontrolle	Index
0– 25%	0	
26– 50%	1	
51– 75%	2	
30 76–100%	3	

Die Pflanzenspezies sind in der Tabelle III mit dem gleichen Buchstaben wie in Beispiel 45 bezeichnet.

Tabelle III

Verbin- dung	kg/ha	Pflanzenspezies											
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
1	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	11.2	2	0	0	0	0	0	1	0	3	0	0	
3	11.2	3	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	
4	11.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
5	11.2	3	0	3	0	1	0	0	1	2	1	0	
6	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
7	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
8	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	
9	11.2	3	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	
10	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
11	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
12	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13	11.2	2	0	0	3	3	0	0	0	1	0	0	
14	11.2	3	0	0	0	3	0	0	0	1	0	1	
15	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
16	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
17	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
18	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
19	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
20	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
21	11.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
22	11.2	2	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	
23	11.2	3	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	
24	11.2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	
25	11.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
26	11.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
27	11.2	2	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	

Tabelle III (Fortsetzung)

Verbin- dung	kg/ha	Pflanzenspezies										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
28	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	11.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	11.2	2	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0
31	11.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
34	11.2	3	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
35	11.2	3	0	0	0	0	0	2	2	3	0	0
36	11.2	3	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
37	11.2	3	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
38	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	11.2	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
42	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Aus den in Tabelle I und II dargestellten Untersuchungsergebnissen ist zu ersehen, dass die herbizide Nachauflauf-Wirksamkeit der Verbindungen der Formel I grösstenteils allgemeiner Natur ist. In bestimmten spezifischen Fällen liegt jedoch eine gewisse Selektivität vor. Anderseits zeigen die Untersuchungsergebnisse der herbiziden Nachauflauf-Aktivität klar die selektive Wirkung gegen Ackerkratzdistel und wenige andere Spezies. In dieser Hinsicht ist darauf hinzuweisen, dass jede individuelle Spezies der obigen Untersuchungen einen typischen Angehörigen einer bekannten Familie von Pflanzenspezies angehört.

Die erfundungsgemässen herbiziden Mittel, einschliesslich der Konzentrate, die eine Verdünnung vor Anwendung auf den Pflanzen erforderlich machen, enthalten in der Regel 5 bis 95 Gew.-Teile wenigstens eines Wirkstoffs und 5 bis 95 Gew.-Teile Adjuvans in flüssiger oder fester Form, beispielsweise etwa 0,25 bis 25 Gew.-Teile Netzmittel, etwa 0,25 bis 25 Gew.-Teile Dispergiermittel und 4,5 bis etwa 94,5 Gew.-Teile inertes flüssiges Streckmittel, zum Beispiel Wasser, wobei sich alle Teile auf das Gewicht der Gesamtzubereitung beziehen. Sofern erforderlich, können etwa 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile inertes flüssiges Streckmittel ersetzt werden durch einen Korrosionsinhibitor oder ein Antischaummittel oder durch beide. Die Zubereitungen werden dadurch hergestellt, dass man den Wirkstoff mit einem Adjuvans, einschliesslich Verdünnungsmittel, Streckmittel, Trägern und Konditionierungsmitteln, mischt, um Zubereitungen in Form von feinverteilten partikelförmigen Feststoffen, Pellets, Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen zu bilden. Es kann daher der Wirkstoff mit einem Adjuvans wie einem feinverteilten Feststoff, einer Flüssigkeit organischen Ursprungs, Wasser, einem Netzmittel, einem Dispergiermittel, einem Emulgiermittel oder irgendeiner Kombination dieser Möglichkeiten verwendet werden. Aus dem Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit und Zweckmässigkeit ist Wasser das bevorzugte Verdünnungsmittel.

Die herbiziden Zubereitungen dieser Erfindung, im besonderen die Flüssigkeiten und löslichen Pulver, enthalten vorzugsweise als Konditionierungsmittel ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel in ausreichenden Mengen, um eine gegebene Zubereitung in Wasser oder in Öl leicht dispergierbar zu machen. Das Einbringen eines oberflächenaktiven Mittels in die Zubereitungen erhöht wesentlich ihren Wirkungsgrad. Unter die Bezeichnung «oberflächenaktives Mittel», wie sie hier verwendet wird, fallen Netzmittel, Disper-

giermittel, Suspendierungsmitel und Emulgiermittel. Es können anionische, kationische und nicht ionische Mittel ohne Schwierigkeit verwendet werden.

Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzol- und Alkylnaphthalinsulfonate, sulfatierte Fettalkohole, -amine oder -säureamide, langkettige Säureester von Natriumisothionat, Ester von Natriumsulfosuccinat, sulfatierte oder sulfonierte Fett-säureester von Petrosulfonaten, sulfonierte Pflanzenöle, Polyoxyäthylenderivate von Phenolen und Alkylphenolen (im besonderen Isooctylphenol und Nonylphenol) und Polyoxyäthylenderivate von mono-höheren Fettsäureestern von Hexitolanhydriden (zum Beispiel Sorbitan). Bevorzugte Dispergiermittel sind Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumlignin, Sulfonate, polymere Alkylnaphthalinsulfonate, Natriumnaphthalinsulfonat, Polymethylebis-naphthalinsulfonat und Natrium-N-methyl-N-(langkettige Säure)-tauratur.

Wasserdispergierbare Pulverzubereitungen können dadurch hergestellt werden, dass sie einen oder mehrere Wirkstoffe, ein inertes festes Streckmittel und ein oder mehrere Netz-und/oder Dispergiermittel enthalten. Die inerten festen Streckmittel sind gewöhnlich mineralischen Ursprungs, wie natürliche Tone, Diatomenerde und synthetische Mineralien von Siliciumdioxid und dergleichen. Zu Beispielen derartiger Streckmittel gehören Kaolinite, Attapulgitt und synthetisches Magnesiumsilikat. Die wasserdispergierbaren Pulver dieser Erfahrung enthalten üblicherweise etwa 5 bis etwa 95 Gew.-Teile Wirkstoff, etwa 0,25 bis 25 Gew.-Teile Netzmittel, etwa 0,25 bis 25 Gew.-Teile Dispergiermittel und 4,5 bis etwa 94,5 Gew.-Teile inertes festes Streckmittel, wobei sich alle Teile auf das Gewicht der Gesamtzubereitung beziehen. Sofern erforderlich können etwa 0,1 bis 2,0 Gew.-Teile festes inertes Streckmittel durch einen Korrosionsinhibitor oder Antischaummittel oder durch beide ersetzt werden.

Wässrige Suspensionen können dadurch hergestellt werden, dass man eine wässrige Aufschämmung von wasserunlöslichem Wirkstoff in Gegenwart von Dispergiermitteln zusammenmischt und zur Vermahlung bringt, um dadurch eine konzentrierte Aufschämmung von feinverteilten Partikeln zu erhalten. Die erhaltene konzentrierte wässrige Suspension ist durch eine extrem kleine Partikelgrösse gekennzeichnet, so dass nach Verdünnen und Versprühen die Abdeckung sehr einheitlich ist, und die Suspension enthält gewöhnlich 5 bis etwa 95 Gew.-Teile Wirkstoff, etwa 0,25 bis

25 Gew.-Teile Dispergiermittel und etwa 4,5 bis 94,5 Gew.-Teile Wasser.

Emulgierbare Öle sind gewöhnlich Lösungen des Wirkstoffs in Wasser nicht mischbaren oder teilweise Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln zusammen mit einem oberflächenaktiven Mittel. Zu geeigneten Lösungsmitteln für den Wirkstoff der Formel I gehören Kohlenwasserstoffe und Wasser nicht mischbare Äther, Ester oder Ketone. Die emulgierbaren Ölzubereitungen enthalten gewöhnlich etwa 5 bis 95 Gew.-Teile Wirkstoff, etwa 1 bis 50 Teile oberflächenaktives Mittel und etwa 4 bis 94 Teile Lösungsmittel, wobei alle Teile Gewichtsteile sind und sich auf das Gesamtgewicht des emulgierbaren Öls beziehen.

Obgleich die Zubereitungen dieser Erfindung ebenso andere Zuschlagstoffe, beispielsweise Düngemittel, phytotoxische Mittel und pflanzenwuchsregulierende Mittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und dergleichen als Adjuvantien oder zusammen mit irgendeinem der oben beschriebenen Adjuvantien enthalten können, wird es bevorzugt, die Zubereitungen dieser Erfindung allein, gegebenenfalls unter nachfolgenden Behandlungen mit anderen phytotoxischen Mitteln, Düngemitteln und dergleichen zu verwenden, um eine maximale Wirkung zu erreichen. Beispielsweise kann das Feld mit einer Zubereitung dieser Erfindung entweder vor oder nach dem Düngen mit künstlichen Düngemitteln, durch Anwendung anderer phytotoxischer Mittel und dergleichen behandelt werden. Die Zubereitungen dieser Erfindung können ebenso mit anderen Materialien gemischt werden, zum Beispiel mit Düngemitteln, anderen phytotoxischen Mitteln, usw. und sie können in einer einzigen Anwendung verwendet werden. Zu den chemischen Verbindungen, die zusammen mit den Wirkstoffen dieser Erfindung entweder gleichzeitig oder nacheinander geeignet sind, gehören beispielsweise Triazine, Harnstoffe, Carbamate, Acetamide, Acetanilide, Uracile, Essigsäuren, Phenole, Thiolcarbamate, Triazole, Benzoesäuren, Nitrile und dergleichen.

Zu Düngemitteln, die zusammen mit den Wirkstoffen geeignet sind, gehören beispielsweise Ammoniumnitrat, Harnstoff, Kali und Superphosphat.

Wenn man nach der vorliegenden Erfindung arbeitet, werden wirksame Mengen der Wirkstoffe auf den Pflanzen oder auf den Boden, der die Pflanzen aufweist, oder in aquatische Medien in irgendeiner geeigneten Weise angewendet.

5 Die Anwendung von flüssigen und partikelförmigen festen Zubereitungen auf Pflanzen oder Boden kann mittels geeigneter Verfahren erfolgen, zum Beispiel mit Pulverstäubern, Baum- und Handsprühgeräten und Sprühverstäubern. Die Zubereitungen können ebenso aus Flugzeugen als Staub 10 oder als Sprühmittel wegen ihrer Wirksamkeit bei geringen Dosierungen abgelaufen werden. Die Anwendung von herbiziden Zubereitungen gegenüber aquatischen Pflanzen wird üblicherweise in der Wiese durchgeführt, dass man die Zubereitungen aquatischen Medien in der Fläche zugibt, wo die 15 Kontrolle der aquatischen Pflanzen gewünscht wird.

Die Anwendung einer wirksamen Menge der Zubereitungen dieser Erfindung gegenüber den Pflanzen ist wesentlich und kritisch für die Durchführung der vorliegenden Erfindung. Die genaue zur Verwendung vorgesehene Menge 20 Wirkstoff ist abhängig von dem Ansprechen der gewünschten Pflanze sowie anderen Faktoren wie der Pflanzenart und deren Entwicklungsstand, der Niederschlagsmenge sowie dem spezifisch verwendeten Glycin. Bei der Blattbehandlung zur Kontrolle des vegetativen Wuchses werden die Wirkstoffe 25 fe in der Regel in Mengen von etwa 0,112 bis etwa 22,4 oder mehr kg/ha angewendet. Zu Vorauflauf-Behandlungen kann die Anwendungsmenge im Bereich von etwa 0,56 bis etwa 22,4 oder mehr kg/ha liegen. Für die Zwecke der Kontrolle von aquatischen Pflanzen können die Wirkstoffe in Mengen 30 von etwa 0,01 Teile (ppm) bis etwa 1000 ppm, bezogen auf das aquatische Medium verwendet werden. Eine wirksame Menge zur phytotoxischen oder herbiziden Kontrolle ist die Menge, die erforderlich ist für die Gesamt- oder selektive Kontrolle, d. h. eine phytotoxische oder herbizide Menge. Es 35 wird angenommen, dass der Fachmann leicht aus den Lehren dieser Beschreibung, einschließlich den Beispielen, die geeigneten Anwendungsverhältnisse ableiten kann.