CH 636 601 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 C 131/00
A 01 N 37/52

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

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

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) **636 601**

(21) Gesuchsnummer: 9152/78

(22) Anmeldungsdatum: 30.08.1978

(24) Patent erteilt: 15.06.1983

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1983

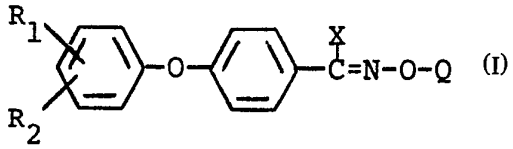
(73) Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

(72) Erfinder:
Dr. Henry Martin, Allschwil
Dr. Otto Rohr, Therwil
Dr. Georg Pissiotas, Lörrach (DE)

(54) Diphenyläther-oximäther und -oximester mit selektiv-herbizider Wirkung.

(57) Neue Diphenyläther-oximäther und -oximester eignen sich zur pre- und postemergenten selektiven Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen.

Die neuen Wirkstoffe sind Diphenyläther-oximäther und -oximester der Formel



(I)

worin
R_1 Wasserstoff, Halogen, CF_3, CN oder NO_2,
R_2 Wasserstoff, Halogen oder NO_2,
X vorzugsweise CN, aber auch Wasserstoff, NO_2, Halogen, nieder Alkyl, Alkanoyl oder ein Carbonsäure-Ester- oder Amid-Rest ist, und
Q einen organischen Rest, vorzugsweise einen Esterrest

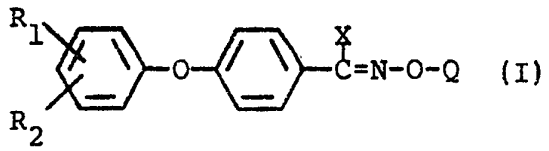


-CH-COOR bedeutet, worin R C_1-C_6 Alkyl und R_3 Wasserstoff oder Methyl ist.

Vorzugsweise ist R_1 para-ständiges Chlor oder CF_3 und R_2 Wasserstoff oder ortho-ständiges Chlor oder NO_2.

PATENTANSPRÜCHE

1. Diphenyläther-oximäther und -oximester der Formel I



(I)

worin

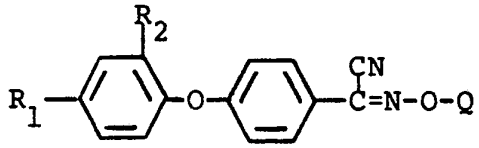
R_1 Wasserstoff, Halogen, oder eine Trifluormethyl-, Cyan- oder Nitrogruppe,

R_2 Wasserstoff, Halogen oder die Nitrogruppe,

X Cyano, Nitro, Halogen, Niederalkanoyl, einen Carbonsäureester-Rest, einen Carbonsäureamidrest, Wasserstoff oder einen niederen Alkylrest und

Q ein niederes Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist oder durch Heteroatome unterbrochen oder durch Halogen substituiert sein kann, ein niederes Alkenyl oder Halogenalkenyl, ein niederes Alkinyl, ein gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_3–C_7-Cycloalkyl, niederes Cyanalkyl, eine niedere Alkancarbonsäureester-Gruppe, eine niedere Alkancarbonsäureamid-Gruppe, einen aliphatischen Acylrest, einen araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen bzw. heterocyclischen Acylrest, einen aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen bzw. heterocyclischen Kohlensäureesterrest, einen Alkylsulfonsäurerest, einen Sulfonsäureamidrest oder Carbamoylrest bedeutet.

2. Diphenyläther-oximäther und -oximester gemäss Anspruch 1 der Formel



worin

R_1 Chlor oder die Trifluormethylgruppe und

R_2 Wasserstoff, Chlor oder die Nitrogruppe,

Q einen aliphatischen Carbonsäurerest

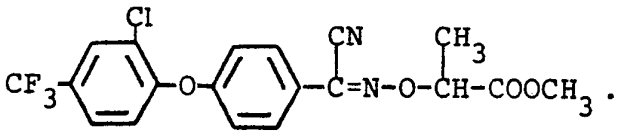


–CH–COOR darstellt, worin

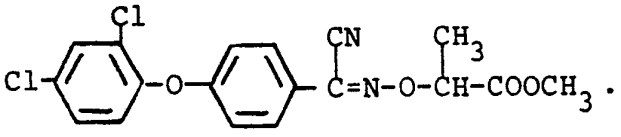
R_3 Wasserstoff oder Methyl und

R einen geradkettigen oder verzweigten C_1–C_6 Alkylrest darstellt.

3. 4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-cyanophenoxim-N-(2-oxy-methoxypropionyl)-äther gemäss Anspruch 2 der Formel



4. 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-cyanophenoxim-N-(2-oxy-methoxy-propionyl)-äther gemäss Anspruch 2 der Formel



5. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es neben inerten Träger- und Zuschlagstoffen als wirksame Komponente einen Diphenyläther-oximäther oder -oximester gemäss Anspruch 1 enthält.

6. Verfahren zur selektiven Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzenbeständen, dadurch gekennzeichnet, dass man angesäte Kulturflächen pre-emergent oder aufgelaufene verunkrautete Kulturpflanzenbestände post-emergent mit einem Diphenylätheroximäther oder -oximester gemäss Anspruch 1 behandelt.

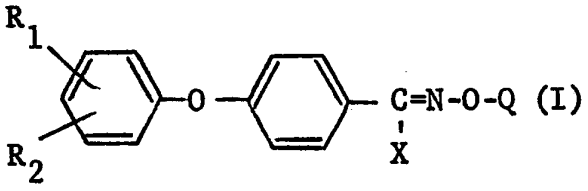
7. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturflächen oder Kulturpflanzenbestände mit einem Diphenyläther-oximäther- oder -ester gemäss Anspruch 2 behandelt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturflächen oder Kulturpflanzenbestände mit 4-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-cyanophenoxim-N-(2-oxo-methoxypropionyl)-äther behandelt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kulturflächen oder die Kulturpflanzenbestände mit 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-cyanophenoxim-N-(2-oxy-methoxypropionyl)-äther behandelt.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Diphenyläther-oximäther und -oximester mit selektiv-herbizider Wirkung, welche sich zur Unkrautbekämpfung in Kulturpflanzenbeständen eignen, sowie ein Verfahren zur selektiven Unkrautbekämpfung unter Verwendung dieser Diphenyläther-oximäther und -oximester, pre-emergent in angesäten Kulturflächen und post-emergent in aufgelaufenen verunkrauteten Kulturpflanzenbeständen, sowie ein diese als Wirkstoff enthaltendes herbizides Mittel.

Die herbiziden Wirkstoffe vorliegender Anmeldung sind substituierte Diphenyläther-oximäther und -oximester, welche folgender Formel I entsprechen:



(I)

In dieser Formel haben die verwendeten Symbole folgende Bedeutungen:

R_1 ist Wasserstoff, Halogen oder eine der Gruppen $–CH_3$, –CN oder $–NO_2$

R_2 ist Wasserstoff, Halogen oder die Nitrogruppe (NO_2)

X ist Cyano, Nitro, Halogen, nieder Alkanoyl, ein Carbonsäureester-Rest, ein Carbonsäureamidrest, Wasserstoff oder ein niederer Alkylrest, und

Q ist: niederes Alkyl, das geradkettig oder verzweigt ist oder durch Heteroatome unterbrochen oder durch Halogen substituiert sein kann, niederes Alkenyl oder Halogenalkenyl, niederes Alkinyl, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_3–C_7-Cycloalkyl, niederes Cyanalkyl, niedere Alkancarbonsäureester-Gruppe, niedere Alkancarbonsäureamid-Gruppe, aliphatischer Acylrest, araliphatischer, cycloaliphatischer oder gegebenenfalls substituierter aromatischer bzw. heterocyclischer Acylrest, aliphatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder gegebenenfalls substituierter aromatischer bzw. heterocyclischer Kohlensäureesterrest, Alkylsulfonsäure oder ein Sulfonsäureamidrest, ein Carbamoylrest.

In der Formel I ist unter Halogen, Fluor, Chlor, Brom oder Jod zu verstehen.

Der Ausdruck Alkyl allein oder als Teil eines Substituen-

ten umfasst verzweigte oder unverzweigte C_1- bis C_8-Alkylgruppen, Niederalkyl bedeutet C_1–C_4-Alkyl. Beispiele sind Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec. Butyl, tert. Butyl, sowie die höheren Homologen Amyl, Isoamyl, Hexyl, Heptyl, Octyl samt ihren Isomeren. Sinngemäss enthalten Cyanalkyle ein und Alkancarbonsäureester mindestens zwei zusätzliche C-Atome usw.

Alkenyle bedeuten aliphatische Reste mit ein oder auch zwei Doppelbindungen («Alkadienyle«) und maximal 6, bevorzugt 4 C-Atomen. Halogenalkenyle enthalten bis zu 3 Halogenatomen, bevorzugt Chlor oder Brom. Alkinyl bedeutet Propinyl (=Propargyl) und Butinyl.

Carbonsäureamide umfassen auch mono- oder symmetrisch oder unsymmetrisch di-substituierte Amide, wobei die Substituenten wahlweise Niederalkyl, Niederalkenyl, Propinyl oder Butinyl sowie einmal ein Phenylring sein können, der substituiert oder unsubstituiert sein kann.

C_3–C_7 Cycloalkylgruppen sind Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl. Cycloaliphatische Reste entsprechen diesen Ringsystemen, können daneben aber noch, je nach Möglichkeit, eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten.

Ein araliphatischer Rest umfasst eine Arylgruppe wie gegebenenfalls ein- bis dreifach substituiertes Phenyl oder auch Naphthyl, Fluorenyl, Indanyl, das über Niederalkyl oder Niederalkenyl an den Rest des Moleküls gebunden ist. Beispiele sind die Grundkörper Benzyl, Phenäthyl, Phenylallyl sowie Homologe.

Aromatische Carbonsäuren leiten sich von Aromaten wie vor allem Phenyl ab und können substituiert sein. Heterocyclische Carbonsäuren leiten sich von mono- oder bicyclischen Ringen mit 1 bis 3 gleichen oder verschiedenen Heteroatomen O,S und N ab. Zu nennen wären 3- bis 6-, vor allem 5- oder 6gliedrige Heterocyclen, die gesättigt, teilgesättigt oder ungesättigt und gegebenenfalls substituiert sein können. Als Beispiele, die keine Limitierung darstellen sollen, seien genannt: Furan, Nitrofuran, Bromfuran, Methylfuran, Thiophen, Chlorthiophen, Pyridin, 2,6-Dichlorpyridin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, Piperidin, Methylpiperidin, Morpholin, Thiomorpholin, Tetrahydrofuran, Oxazol, Pyrazol, Pyrrol, Pyrrolin, Pyrrolidin, Thiazol, 2,3-Dihydro-4H-pyran, Pyran, Dioxan, 1,4-Oxathi-(2)-in.

Beispiele für durch Heteroatome unterbrochene aliphatische Ketten seien Methoxyäthyl, Äthoxyäthyl, Propoxyäthyl, Butoxyäthyl, Methoxypropyl, Äthylthioäthyl, Methylaminoäthyl, tert. Butylaminoäthyl, Alkoxyalkoxyalkyl wie Methoxyäthoxyäthyl.

Ein Carbamoylrest (–CO–NH– oder –CO–N <) trägt am N-Atom ein oder zwei Reste aus der Gruppe Niederalkyl, Niederalkoxyalkyl, Niederalkenyl, Niederhaloalkenyl, Alkinyl oder ein Wasserstoffatom und wahlweise einen C_3–C_6 Cycloalkyl- oder aber einen Phenylring, der, wie für R_2/R_3 angegeben, substituiert sein kann oder unsubstituiert ist.

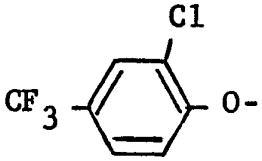
Bevorzugt sind solche Wirkstoffe der Formel I, in denen X die Cyanogruppe darstellt und Q ein Ester-Rest

–CH–COOR ist, worin R Niederalkyl, insbesondere Methyl

R_3

darstellt und R_3 durch Wasserstoff oder Methyl verkörpert ist.

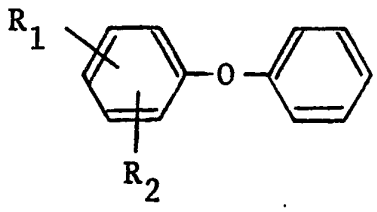
Ferner ist R_1 vorzugsweise para-ständiges CF_3 und R_2 ortho-ständiges Chlor, d.h. der substituierte Phenoxyrest hat die Form



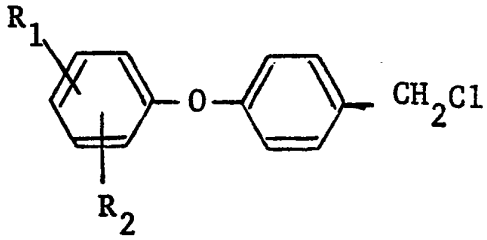
Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt nach an sich bekannten Methoden.

Folgende zwei wichtigsten Verfahren seien erwähnt:

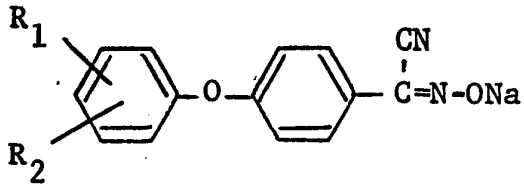
a) Ein Diphenyläther der Formel



kann mit Salzsäure und Formaldehyd zum entsprechenden Phenoxy-benzylchlorid der Formel

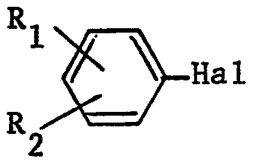


umgesetzt und dieses mit KCN in das entsprechende Cyanomethylderivat (–CH_2CN) übergeführt werden. Durch Umsetzung des letzteren mit z.B. C_5H_{11}–O–N=O in Gegenwart von Natriumäthylat $NaOC_2H_5$ erhält man ein Oximsalz der Formel

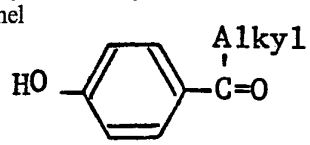


das dann mit einer Verbindung Hal-Q in einem Endstoff der Formel I übergeführt werden kann, worin X durch die bevorzugte Cyanogruppe verkörpert ist.

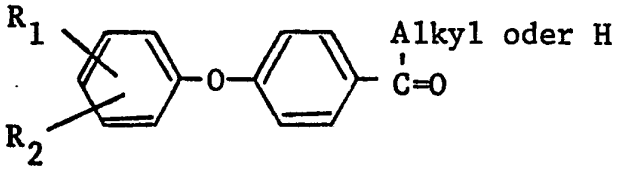
b) Man kann ein Halogenbenzol der Formel



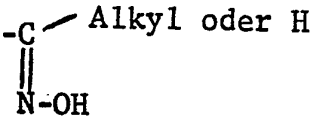
mit p-Hydroxy-benzaldehyd oder einem entsprechenden Keton der Formel



zu einer Verbindung der Formel



umsetzen, welche mit Hydroxylamin NH_2OH in das entsprechende Oxim mit der Endgruppe



übergeführt und dann in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung Hal-Q zu Endprodukten der Formel I umgesetzt werden kann, worin X Wasserstoff oder ein Alkylrest ist.

Diese Umsetzungen werden am besten bei Temperaturen zwischen 0 und 150 °C und in geeigneten Lösungsmitteln wie Aceton, Methyläthylketon, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid usw. durchgeführt.

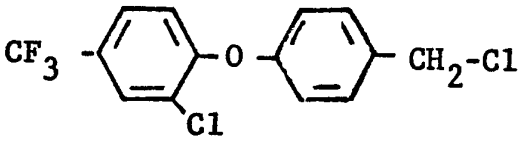
Diese und andere Kondensationen von α-Oximino-Verbindungen und ihrer Alkalimetallsalze mit reaktionsfähigen Partnern R–Q sind in «Organic Reactions» 1953, Band 7, Seite 343 und 373 beschrieben.

Oxime existieren immer in zwei stereoisomeren Formen, der syn- und anti-Form. Im Rahmen vorliegender Beschreibung sind beide stereoisomeren Formen für sich und als Gemische in beliebigem gegenseitigen Mischungsverhältnis zu verstehen.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die Herstellung einiger Wirkstoffe der Formel I. Temperaturangaben beziehen sich auf Grad Celsius.

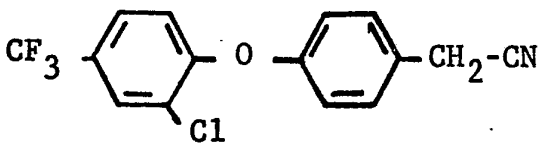
Beispiel 1

a) 30 g 2-Chlor-4-trifluormethyldiphenyläther, 7,1 g Paraformaldehyd, 13 ml Phosphorsäure (84%), 33 ml konz. Salzsäure und 70 ml Eisessig wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler auf 85 °C erwärmt. Es wurde solange erhitzt, bis alles Paraformaldehyd verbraucht war. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, mit Toluol extrahiert, die toluolische Lösung zuerst mit Wasser, dann mit 10%iger wässriger Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen und Vakuumdestillation erhält man 28,8 g des Produktes der Formel



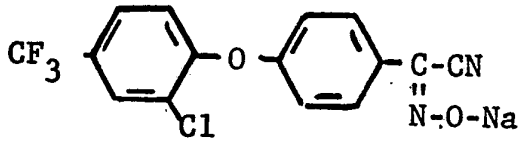
Sdp.: 108°/0,005 mm.

b) In einem Dreihalskolben wurden 9 g dieses 4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-benzylchlorids mit 2 g fein gepulverten Natriumcyanid, mit einer Spur Natriumjodid und 30 ml Aceton 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde abgekühlt, das Kochsalz abfiltriert mit Aceton gewaschen, die acetonische Lösung unter Vakuum eingedampft und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Man erhielt 7,7 g des Benzylcyanids der Formel



Sdp.: 156°/0,01 mm.

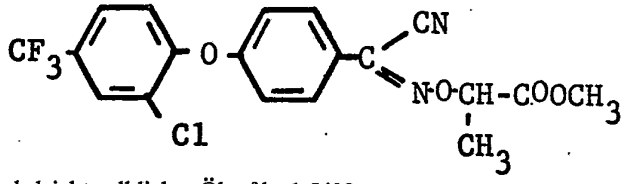
c) In einem Dreihalskolben wurden unter Stickstoff und Rühren 2,3 g Natrium in 70 ml Alkohol gelöst und auf 0° gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden zuerst 31,2 g 4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-benzylcyanid innerhalb von einer Stunde und anschliessend 13,4 ml Isopentylnitrit $C_5H_{11}ONO$ zugetropft, wobei sich die Lösung gelbrot verfärbte. Danach wurde das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit 200 ml Äther versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Man erhielt 9,7 g des Oximsalzes der Formel



Smp.: 250°.

d) In einem 100 ml Sulfierkolben wurden 9,5 g (0,026 Mol) dieses 4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenylglyoxylonitril-2-oxim-Natrium in 50 ml Äthylmethylketon suspendiert.

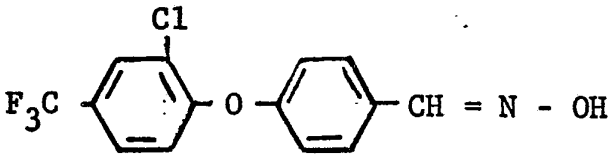
Hierauf wurden 3,1 ml 2-Brompropionsäuremethylester zugetropft, wobei die innere Temperatur auf 31 °C stieg. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 40° weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf 20 °C wurde von gebildetem Natriumsalz abfiltriert und unter Vakuum eingedampft. Man erhielt 10,6 g des Endproduktes der Formel



als leicht gelbliches Öl. n^{21}_D 1,5402.

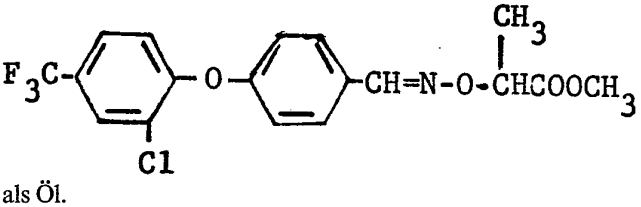
Beispiel 2

a) 17 g 4-(2'-Chlor-4'-trifluormethyl-phenoxy)-benzaldehyd (erhalten durch Umsetzung von 1,2-Dichlor-4-trifluormethylbenzol mit p-Hydroxybenzaldehyd) werden in 100 ml Äthanol gelöst und nach Zugabe von 15 ml Wasser, 4,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 5 g Natriumacetat während 12 Std. bei 100 °C Badtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit ca. 200 g Wasser und extrahiert das ausgeschiedene Öl mit Methylenchlorid. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das erhaltene Öl zur Reinigung an Aluminiumoxyd chromatographiert. Man erhält 17,2 g des Oxims der Formel



als Öl mit n^{26}_D: 1,5392.

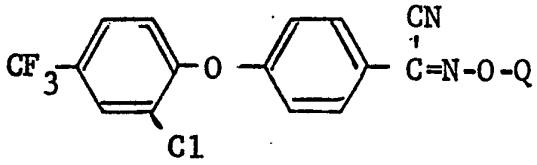
b) 23,5 g des unter a) erhaltenen Oxims werden in 100 ml Äthylmethylketon vorgelegt und nach Zugabe von 33,5 g 2-Brompropionsäuremethylester, 27,6 g Kaliumcarbonat und einer Spatelspitze Kaliumjodid über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein Öl, das durch Aluminiumoxyd chromatographiert wurde. Man erhält 24 g der Verbindung



als Öl.

In den nachfolgenden Tabellen sind diese und weitere in analoger Weise hergestellte Wirkstoffe der Formel I aufgeführt:

Tabelle 1
Verbindungen der Struktur



Verbindg. Nr.	Q	physikalische Konstanten (n_D, Smp. in °C)
1	$-CH(CH_3)-COOCH_3$	$n_D^{31} = 1{,}5402$
2	$-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	$n_D^{24} = 1{,}5422$
3	$-CH_2CN$	Smp. 100°
4	$-CH(CH_3)-CN$	$n_D^{31} = 1{,}5452$
5	$-CH_2-COOCH_3$	$n_D^{24} = 1{,}5472$
6	$-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	$n_D^{24} = 1{,}5350$
7	$-CH_2-CO-NH_2$	Smp. 102–104°
8	$-CH(CH_3)-CO-NH_2$	Smp. 77– 80°
9	$-CH(CH_3)-COOC_3H_7(n)$	$n_D^{24} = 1{,}5328$
10	$-CH(CH_3)-COOC_3H_7(i)$	$n_D^{24} = 1{,}5314$
11	$-CH(CH_3)-COOC_4H_9(n)$	$n_D^{24} = 1{,}5281$
12	$-CH(CH_3)-COOC_4H_9(sec)$	$n_D^{24} = 1{,}5298$
13	$-CH(CH_3)-COOC_4H_9(iso)$	$n_D^{24} = 1{,}5281$
14	$-CH(CH_3)-COO-CH_2-CH(CH_3)(C_2H_5)$	Öl
15	$-CH(CH_3)-COOCH_2-CH(CH_3)(C_3H_7(n))$	Öl
16	$-CH(CH_3)-COOCH_2-C(CH_3)=CH_2$	Öl
17	$-CH(CH_3)-COO-CH(C_2H_5)(C_2H_5)$	Öl
18	$-SO_2-N(CH_3)(CH_3)$	Öl

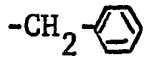
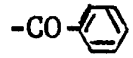
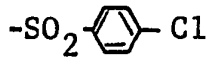
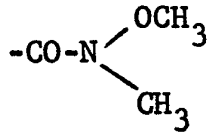
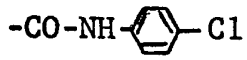
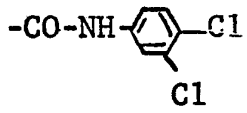
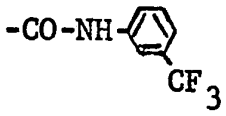
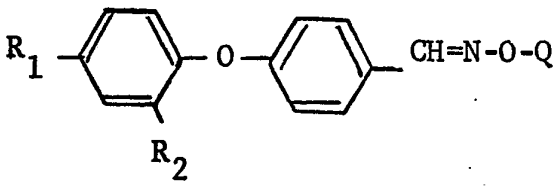
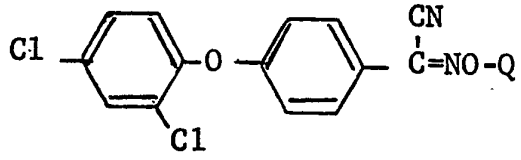
Verbindg. Nr.	Q	physikalische Konstanten (n_D, Smp. in °C)
19	$-CH_3$	Öl
20	$-CH_2-CH=CH_2$	Öl
21	$-CH_2-C\equiv CH$	Öl
22		Öl
23	$-CH_2-S-CH_3$	Öl
24	$-CO-CH_3$	Öl
25	$-CO-C_2H_5$	Öl
26		
27		
28	$-CO-NH-CH_3$	
29	$-CO-N(CH_3)_2$	
30		
31	–CO–NH–Phenyl	
32		
33		
34		

Tabelle 2
Verbindungen der Struktur



Verbindg. Nr.	R_1	R_2	Q	physikalische Konstanten
35	Cl	Cl	$-CH_2-COOCH_3$	
36	Cl	Cl	$-CH(CH_3)-COOCH_3$	
37	CF_3	Cl	$-CH_2-COOCH_3$	$n_D^{24} = 1{,}5472$
38	CF_3	Cl	$-CH(CH_3)-COOCH_3$	Öl

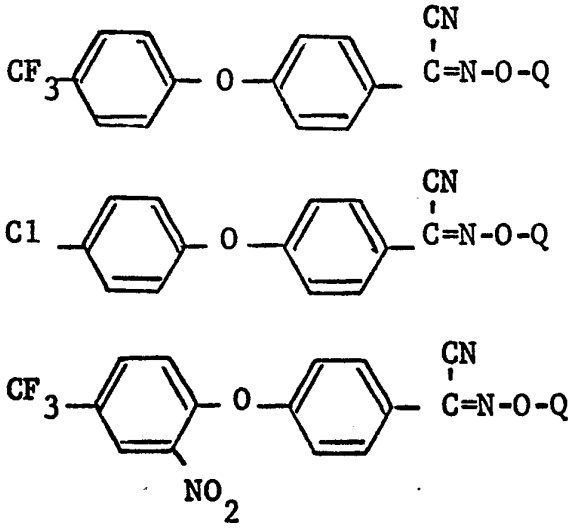
Tabelle 3
Verbindungen der Struktur



Verbindg. Nr.	Q	physikalische Konstanten
39	$-CH_2-CN$	$n_D^{41} = 1{,}5991$
40	$-CH(CH_3)-COOCH_3$	$n_D^{41} = 1{,}5792$

Es wurden noch weitere Verbindungen dieses Typs hergestellt, in welchen Q dieselben Bedeutungen besitzt wie in Tabelle 1.

Mit denselben Bedeutungen von Q wie in Tabelle 1 sind auch die Wirkstoffe der folgenden Grundstrukturen hergestellt worden:



Die Wirkstoffe der Formel I sind stabile Verbindungen, welche inüblichen organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Äthern, Ketonen, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd usw. löslich sind.

Die Wirkstoffe der Formel I können für sich allein, aber vorteilhafter zusammen mit geeigneten Trägerstoffen und/oder anderen Zuschlagstoffen in Form herbizider Mittel zur Unkrautbekämpfung verwendet werden.

Es handelt sich dabei um Wirkstoffe bzw. Mittel, welche in Aufwandmengen von 0,5 bis 4 kg/ha und mehr eine ausgesprochene herbizide Wirkung insbesondere auf dikotyle Unkräuter besitzen, wie Sida, Sesbania, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Galium, Pastinak, Rumex, Matricaria, Chrysanthemum, Abutilon, Solanum usw., einige aber auch bei höheren Aufwandmengen von mindestens 2 bis 4 kg/ha auf monokotyle Unkräuter wie Digitaria, Setaria und Echinochloa wirken, während monokotyle Kulturpflanzen wie Gerste, Weizen, Mais, Hafer und Reis bei niederen Aufwandmengen praktisch ungeschädigt bleiben und bei höheren Aufwandmengen nur schwach geschädigt werden.

Gute praktische Ergebnisse zur selektiven Bekämpfung von insbesondere dikotylen Unkräutern in Getreide, Mais und Reis konnten mit vielen dieser Wirkstoffe erzielt werden, beispielsweise sowohl mit Verbindung Nr. 1 als auch mit Verbindung Nr. 40.

Die Wirkstoffe bzw. die sie enthaltenden Mittel können pre-emergent auf angesäte Kulturflächen, aber vorzugsweise post-emergent auf verunkrautete Kulturpflanzenbestände als «Kontaktherbizide» appliziert werden.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel kann in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen von Wirkstoffen der allgemeinen Formel I mit geeigneten Trägerstoffen und/oder Verteilungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Antischaum-, Netz-, Dispersions- und/oder Lösungsmitteln erfolgen. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

Feste Aufarbeitungsformen:
Stäubemittel, Streumittel, Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägniergranulate und Homogengranulate;

In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:
Spritzpulver (wettable powder), Pasten, Emulsionen; Emulsionskonzentrate

Flüssige Aufarbeitungsformen:
Lösungen

Die Wirkstoffkonzentrationen betragen in den erfindungsgemässen Mitteln 1 bis 80 Gewichtsprozent und können gegebenenfalls bei der Anwendung auch in geringen Konzentrationen wie etwa 0,05 bis 1% vorliegen.

Die Herstellung erfindungsgemässer Mittel sei durch Beispiele zur Herstellung fester und flüssiger Aufbereitungsformen näher erläutert.

Granulat

Zur Herstellung eines 5%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:
5 Teile eines der Wirkstoffe der Formel I,
0,25 Teile Epichlorhydrin,
0,25 Teile Cetylpolyglykoläther,
3,50 Teile Polyäthylenglykol,
91 Teile Kaolin (Korngrösse:0,3–08 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit Epichlorhydrin vermischt und in 6 Teilen Aceton gelöst, hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend im Vacuum verdampft.

Spritzpulver

Zur Herstellung eines a) 70%igen und b) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

a) 70 Teile eines erfindungsgemässen Wirkstoffs,
5 Teile Natriumdibutylnaphthylsulfonat,
3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,
10 Teile Kaolin,
12 Teile Champagne-Kreide;

b) 10 Teile eines erfindungsgemässen Wirkstoffs,
3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfaten,
5 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat
82 Teile Kaolin.

Der verwendete Wirkstoff wird auf die entsprechenden Trägerstoffe (Kaolin und Kreide) aufgezogen und anschliessend vermischt und vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarkeit und Schwebefähigkeit. Aus solchen Spritzpulvern können durch Verdünnung mit Wasser Suspensionen von 0,1–8% Wirkstoff erhalten werden, die sich zur Unkrautbekämpfung in Pflanzenkulturen eignen.

Paste

Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

45 Teile eines Wirkstoffs der Formel I,
5 Teile Natriumaluminiumsilikat,
14 Teile Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,
1 Teil Oleylpolyglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,
2 Teile Spindeloel,
10 Teile Polyäthylenglykol,
23 Teile Wasser.

Der Wirkstoff wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen.

Emulsionskonzentrat

Zur Herstellung eines 25%igen Emulsionskonzentrates werden

25 Teile eines Wirkstoffes der Formel I,
5 Teile einer Mischung von Nonylphenolpolyoxyäthylen oder Calciumdodecylbenzolsulfat,
15 Teile Cyclohexanon,
55 Teile Xylol

miteinander vermischt. Dieses Konzentrat kann mit Wasser zu Emulsionen auf geeignete Konzentrationen von z.B. 0,1–10% verdünnt werden. Solche Emulsionen eignen sich zur Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzungen.

Zum Nachweis der Brauchbarkeit als Herbizide (pre- und post-emergent) dienen folgende Testmethoden:

Pre-emergente Herbizid-Wirkung (Keimhemmung)

Im Gewächshaus wird unmittelbar nach der Einsaat der Versuchspflanzen in Saatschalen die Erdoberfläche mit einer wässerigen Dispersion der Wirkstoffe, erhalten aus einem 25%igen Emulsionskonzentrat resp. aus einem 25%igen Spritzpulver mit Wirkstoffen, die wegen ungenügender Löslichkeit nicht als Emulsionskonzentrat hergestellt werden können, behandelt. Es wurden vier verschiedene Konzentrationsreihen angewendet, entsprechend 4, 2, 1 und 0,5 kg Wirksubstanz pro Hektar. Die Saatschalen werden im Gewächshaus bei 22–25 °C und 50–70% rel. Luftfeuchtigkeit gehalten und der Versuch nach 3 Wochen ausgewertet und die Resultate nach folgender Notenskala bonitiert:

1 = Pflanzen nicht gekeimt oder total abgestorben
2–3 = sehr starke Wirkung
4–6 = mittlere Wirkung
7–8 = geringe Wirkung
9 = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
– = Pflanze in entsprechender Wirkstoffkonzentration nicht geprüft.

Post-emergente Herbizid-Wirkung (Kontaktherbizid)

Eine grössere Anzahl (mindestens 7) Unkräuter und Kulturpflanzen, sowohl monocotyle wie dicotyle, wurden nach dem Auflaufen (im 4- bis 6-Blattstadium) mit einer wässerigen Wirkstoffdispersion in Dosierungen von 0,06; 0,125; 0,25; 0,5 kg Wirksubstanz pro Hektar auf die Pflanze gespritzt und diese bei 24–26 °C und 45–60% rel. Luftfeuchtigkeit gehalten. Mindestens 15 Tage nach Behandlung wird der Versuch ausgewertet und das Ergebnis wie im pre-emergent-Versuch nach derselben Notenskala bonitiert.