



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0154 881

Int.Cl.³

3(51) A 01 N 37/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N/ 225 608

(22) 25.03.80

(44) 28.04.82

(71) siehe (73)

(72) CHUPP, JOHN P.;US;

(73) MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS;US;

(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

(54) HERBIZIDZUBEREITUNGEN UND VERFAHREN ZUR KONTROLLE UNERWUNSCHTEN PFLANZENWUCHSES

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Zubereitungen, die als Wirkstoff neuartige ortho-alkoxysubstituierte 2-Halogenacetanilid-Verbindungen, z.B. 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(aethoxymethyl)-2-chloracetanilid oder 2'-(n-Proxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid enthalten. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Kontrolle unerwünschten Pflanzenwuchses, bei dem man eine herbizide Zubereitung, die eine wirksame Menge des obigen Wirkstoffes und ein Adjuvans enthaelt, am Standort der Pflanzen ausbringt.

- 1 - 225608

Herbizidzubereitungen und Verfahren zur Kontrolle unerwünschten Pflanzenwachses

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft neue Herbizidzubereitungen und ein Verfahren zur Kontrolle des Wachstums von unerwünschten Pflanzen unter Verwendung dieser Zusammensetzungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Herbizide Zubereitungen und Verfahren sind bereits in großer Anzahl bekannt, trotzdem besteht nach wie vor ein großes Bedürfnis nach neuen Herbiziden.

In der DE-PS 2 402 983 werden Herbizidverbindungen beschrieben, die mit Alkyl- und/oder Alkoxyalkylradikalen in den 2'- und 6'-Stellungen und mit einem Alkoxyalkylradikal am Stickstoffatom substituiert sein können. Gemäß dieser PS muß das Alkoxyalkylradikal am Stickstoffatom jedoch mindestens 2 Kohlenstoffatome zwischen den Stickstoff- und Sauerstoffatomen besitzen, zum Unterschied von alkoxymethylsubstituierten

2-Halogenacetaniliden. Die genannte DE-PS enthält überdies keinerlei Beispiele für 2-Halogenacetanilide, die Alkoxyalkylradikale am Anilidring besitzen.

Die DE-PS 2 405 183 und die US-PSen 3 966 811 und 3 976 471 beschreiben 2-Halogenacetanilidverbindungen, die mit Alkoxyalkylradikalen am Phenylring substituiert sein können, jedoch nicht in einer der beiden ortho-Stellungen (2' und 6'), wie dies in der vorliegenden Erfindung vorgesehen ist. Außerdem sind die Stickstoffsubstituenten der US-PSen 3 966 811 und 3 976 471 von den erfindungsgemäßen Substituenten verschieden; der Substituent der US-PS 3 966 811 ist ein, 2,2-Dialkoxyäthylradikal, der Substituent der US-PS 3 976 471 ein Alkylidenaminooxymethylradikal.

Weniger relevante bisher bekannte Verbindungen sind u.a. 2-Halogenacetanilide, die mit Alkoxyalkyl- oder Dialkoxyalkylradikalen am Stickstoffatom substituiert sein können, jedoch nicht am Phenylring, der andere Substituenten besitzen kann. Typische Verbindungen dieser Art sind in den US-PSen 3 442 945, 3 547 620, 3 983 174, 3 952 056, 3 937 730, 4 019 894, 4 022 224, 4 025 554 und 4 086 080 beschrieben.

Ziel der Erfindung:

Mit der Erfindung sollen neue Herbizide zur Verfügung gestellt werden, die insbesondere zur Kontrolle des Wachstums unerwünschter Pflanzen, die zusammen mit einkeimblättrigen Pflanzen, wie Weizen, Sorghum und Reis, sowie zweikeimblättrigen Pflanzen, wie Zuckerrüben und Sojabohnen auftreten, geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Klasse von herbiziden 2-Halogenacetanilidverbindungen, d.h. von Her-

bizidzubereitungen, die diese Verbindungen als Wirkstoff enthalten, sowie Verfahren zu ihrer Anwendung, insbesondere zur Kontrolle schädlicher Unkräuter in Sojabohnen-, Zuckerrüben-, Weizen-, Reis- und Sorghumkulturen.

Die erfindungsgemäß als Wirkstoff eingesetzten Verbindungen haben die Formel I, worin

X Halogen bedeutet;

R und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, Alkoxymethyl oder Alkoxyethyl, das mit C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert ist, bedeuten;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl- oder Alkoxygruppen bedeuten;

R₄ Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl oder Alkenyl, Phenyl oder Phenyl, das mit C₁₋₅-Alkyl-, Alkoxy-, Halogen- oder Nitrogruppen substituiert ist, bedeutet; und

n eine ganze Zahl von Null bis 4 darstellt.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist in einer prioritätsgleichen Patentanmeldung beschrieben.

Die hier verwendete Bezeichnung "Alkyl", auch in Zusammensetzungen wie "Alkoxyethyl" soll primäre, sekundäre und tertiäre Alkylradikale einschließen.

Für den erfindungsgemäßen Einsatz in Herbizidzubereitungen werden diejenigen Verbindungen bevorzugt, bei denen (unter Bezugnahme auf Formel I) X Chlor, Brom oder Jod, vor allem aber Chlor, bedeutet; R₁ und R₄ Niedrigalkylgruppen, insbesondere Methyl, darstellen; R ein C₁₋₁₀-Alkyl- oder Alkoxyethylradikal, vor allem ein C₁₋₅-Alkyl- oder Alkoxyethylradikal bedeutet, und R₂ und R₃ Wasserstoffatome bedeuten.

Beispielhafte erfindungsgemäße Verbindungen sind u.a. solche, bei denen die R- bis R₄-Gruppen der obigen Formel Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, primäre Isobutyl-,

sekundäre Isobutyl- und tertiäre Butylradikale einschließen, und die R-, R₁ und R₄-Radikale ferner n-Amyl, verzweigte Amyle, die normalen und die verzweigten Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle und Decyle, sowie die entsprechenden R₄ C₂₋₁₀-Alkenylgruppen, vorzugsweise C₂₋₄-Alkenylgruppen, und insbesondere das Allylradikal einschließen.

Bevorzugte Verbindungen sind einmal N-2'-bis- oder N-2',6'-tris-(Alkoxyethyl)-2-Halogenacetanilide, deren Alkoxyethylradikale das gleiche Alkylradikal im Alkoxyanteil besitzen. Diese Verbindungen werden mit Hilfe eines Silbertetrafluorboratkatalysators hergestellt, der in einem Alkohollösungsmittel der Formel III gelöst ist, worin R₄ das gleiche Alkylradikal bedeutet, wie das im Alkoxyanteil von R in Formel II. In diesem Fall erfolgt die Verätherung selektiv an der 2' und/oder 6'-Halogenalkylstellung, wie es in Beispiel 18 beschrieben wird. Ist das R₄ Alkylradikal der Formel III jedoch verschieden von demjenigen im Alkoxyanteil im Alkoxyethylradikal R der Formel II, dann kann die Umätherung den R₄- und R-Gruppen erfolgen, was N-2'-bis- oder N-2', 6'-tris-(Alkoxyethyl)-Verbindungen ergibt, die das gleiche R₄-Alkylradikal in den Alkoxyethylstellungen besitzen.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von 2-Halogenacetanilidverbindungen, die verschiedene Alkoxyethylradikale am N-Atom und in den 2' und/oder 6'-Stellungen besitzen (d.h. den ortho-Stellungen relativ zum Anilid-Stickstoffatom).

Ausführungsbeispiele:

In den nachfolgenden Beispielen wird zunächst die Herstellung von erfindungsgemäßen Wirkstoffen beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Herbizidzubereitungen sind als selektive Herbizide brauchbar, indem man sie am Standort zu kontrollierender unerwünschter Pflanzen und zu schützender erwünschter Pflanzen ausbringt.

Beispiel 1

In diesem Beispiel werden zur Wahl stehende Verfahren für die Herstellung der Zwischenstufe N-(Methoxymethyl)-2', 6'-bis-(chlormethyl)-2-chloracetanilid beschrieben, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung einer erfindungsgemäßen Verbindung verwendet wird.

1a). 21,1 g (0,1 mol) 2-Chlor-N-2',6'-trimethylacetanilid wurden in 200 ml CCl_4 gegeben, und eine innenliegende 0,2 Ampere UV-Quelle wurde in dem 500 ml Kolben eingeschaltet. 7 g (0,1 mol) Chlor wurden unter Rühren unter der Oberfläche eingeleitet. Die Reaktion verlief leicht exotherm, wobei die Temperatur von 20 auf 40 °C stieg. Nach Zugabe des gesamten Chlors erhielt man eine praktisch farblose Lösung; die NMR-Spektroskopie zeigte ein eindeutiges Gemisch, wobei die beiden $-\text{CH}_3$ -Gruppen sowohl am Ring als am N-Atom eine Substitution durchmachten. Weder die $\text{ClCH}_2(\text{O})$ - noch die Ring-H-Anteile wurden beeinflusst. Das Gemisch wurde auf etwa 5 °C abgekühlt, und weitere 0,1 mol Chlor wurden zugegeben; die NMR-Spektroskopie zeigte noch immer ein Gemisch aus monochlorierten N- CH_3 - und Ring $-\text{CH}_3$ -Gruppen an. Schließlich wurde ein drittes Moläquivalent Chlor zugegeben, wodurch sich das Spektrum wesentlich vereinfachte. Das Material blieb über das Wochenende stehen, dann wurde das Lösungsmittel entfernt, was ein visköses Öl ergab. Teile desselben wurden aus Pentanäther umkristallisiert, und ergaben Kristalle mit Fp. 70-75 °C. Auch Kohlendisulfid war ein gutes Lösungsmittel für die Umkristallisation. Diesem Material wurde auf Grund der NMR-Spektroskopie (und seiner weiteren Reaktionen) die Struktur von 2-Chlor-N-2',6'-tris-(chlormethyl)-acetanilid zugeschrieben.

Der größte Teil des viskösen Öls (7 g) wurde in 250 ml Methanol im Dampfbad 10 min erhitzt, langsam abgekühlt, dann bis auf etwa 50 ml von dem gesamten Methanol gestrippt. Es entwickelten sich weiße Kristalle, 5 g derselben wurden ab-

filtriert, Fp. 111-114 °C. Umkristallisation auf Tetrachlorkohlenstoff, Fp. 117-118 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{12}H_{14}Cl_3NO_2$ (%):

C: 46,40; H: 4,54; N: 4,51; Cl: 34,24.

Gefunden:

C: 44,48; H: 4,33; N: 4,64; Cl: 34,96.

Das Produkt wurde als die oben erwähnte Zwischenstufe identifiziert.

1b). Es wurde ferner gezeigt, daß die genannte Zwischenstufe aus der vorgebildeten N-Chlormethyl-Verbindung hergestellt werden konnte (gewonnen aus Chloracetylchlorid und Azometin des 2,6-Xylidin). 10 g (0,04 mol) 2-Chlor-N-(chlormethyl)-2',6'-acetoxylidid in 200 ml CCl_4 wurden mit 5,8 g (0,081 mol) Chlor bei 40-45 °C umgesetzt. Weitere 1,4 g Cl_2 wurden zugegeben, um Verluste auf Grund der Flüchtigkeit des Chlors auszugleichen. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und der Rückstand mit etwa 300 ml Methanol 0,5 Std. gekocht; dann wurden 2/3 dieses Volumens entfernt, der Inhalt gekratzt und abfiltriert, was 6,4 g ergab.

Beispiel 2

2 g (0,0065 mol) der Verbindung von Beispiel 1, d.h. N-(Methoxymethyl)-2',6'-bis-(chlormethyl)-2-chloracetanilid, wurden in 25 ml Methanol gegeben und zum Auflösen erwärmt, dann wurden 2,7 g (0,0135 mol) Silber-tetrafluorborat ($AgBF_4$), aufgelöst in 10 ml Methanol, zugegeben. Das Material wurde unter Erwärmen bei 35-40 °C gerührt. Beim Abfiltrieren erhielt man nur 0,8 g $AgCl$. Kleinversuche ergaben, daß man von diesem Filtrat bei Erwärmen nur wenig mehr Niederschlag erhalten konnte, daß sich jedoch mehr Niederschlag bei Erwärmen ergab, wenn mehr $AgBF_4$ zugegeben wurde. Es wurden daher weitere 2,5 g $AgBF_4$ zugegeben, und das Material wurde 3 min unter Rückfluß erhitzt und 10 weitere Minuten bei über 55 °C gehalten. Das Filtrat wurde nochmals im Filtrier-

kolben auf einer Heizplatte gekocht, dann abfiltriert, und ergab 0,1 g (gesamter AgCl-Niederschlag 1,6 g). Die abfiltrierte Lösung wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Dann wurden weitere 2,0 g AgBF_4 zugegeben, und das Material etwa 5 min gekocht, was weitere 0,1 g AgCl (insgesamt 7,2 g AgBF_4) ergab. Die Methanollösung wurde auf 1/5 ihres Volumens reduziert, dann zu 5 %iger NaHCO_3 -Lösung gegeben. Es erfolgte sofort eine Ag_2O -Ausfällung (3,1 g). Diese wurde abfiltriert, und Slz (NaCl) wurde mit CH_2Cl_2 zugegeben. Die wäßrige Salzlösung wurde mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Trocknen wurde die organische Lösung im Vakuum behandelt und ergab 1,2 g hellgelbes Öl.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_4$ (%):

C: 55,72; H: 6,68; N: 4,64; Cl: 11,75.

Gefunden:

C: 55,71; H: 6,69; N: 4,65; Cl: 11,78.

Bei Wiederholung des Verfahrens, wobei 3,1 g der genannten Zwischenstufe verwendet wurden, erhielt man 2,1 g Ausbeute des Endproduktes. Das Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie als N-2',6'-tris-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 3

2,5 g (0,0081) N-(Methoxymethyl)-2',6'-bis-(chlormethyl)-2-chloracetanilid wurden in 100 ml Isopropanol mit 8,6 g AgBF_4 gegeben, dann 1 Std. unter Rückfluß gehalten und abgekühlt. 2,3 g AgCl wurden gewonnen. Das Material wurde mit 5 %iger NaHCO_3 -Lösung behandelt, dann mit CH_2Cl_2 extrahiert, wobei Salz zugegeben wurde, um eine vollständige Ag^+ -Entfernung und Äther-Amidgewinnung sicherzustellen. Das Gemisch wurde abfiltriert, die organische Lösung abgetrennt, und das Material im Vakuum behandelt, um das Lösungsmittel zu entfernen; dies ergab 2,3 g Öl, dessen NMR-Spektroskopie kein CH_3O und 3-Isopropoxygruppierungen zeigte. Das Rohprodukt (1,7 g) wurde bei 200-210 °C (0,05 mm Hg) Kugelrohr-

destilliert, was 1,3 g destilliertes bernsteinfarbenes Öl ergab; NMR unverändert.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{20}H_{32}ClNO_4$ (%):

C: 62,24; H: 8,36; Cl: 9,19; N: 3,63.

Gefunden: C: 62,10; H: 7,84; Cl: 8,25; N: 4,16.

Das Produkt wurde als N-2',6'-tris-(Isopropoxymethyl)-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 4

0,01 mol 2',6'-bis-(1-Chloräthyl)-N-methyl-2-bromacetanilid wurden in etwa 75 ml Methanol gegeben, das 2,4 g (0,012 mol) $AgBF_4$ enthielt. Nachdem das Gemisch über Nacht im Dunklen stand, wurde es zur Gewinnung von AgCl abfiltriert, vom Lösungsmittel gestrippt, in reinem Methylenchlorid aufgenommen, mit wässriger NaCl- und Na_2CO_3 -Lösung ausgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurde das Material im Vakuum zur Entfernung des Lösungsmittels behandelt, der Rückstand wurde umkristallisiert und/oder im Vakuum sublimiert.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{15}H_{22}BrNO_3$ (%):

C: 52,33; Br: 23,21; N: 4,07.

Gefunden: C: 49,75; Br: 25,57; N: 3,98.

Das Produkt mit Fp. 86-95 °C, das man in 19 % Ausbeute erhielt, wurde als 2',6'-(bis -1-methoxyäthyl)-N-methyl-2-bromacetanilid identifiziert.

Beispiel 5

3,7 g (0,01 mol) 2'-Brommethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-bromacetanilid wurden in 150 ml Methanol gegeben, und 2,4 g

AgBF_4 in 50 ml Methanol wurden zugegeben. Das Material blieb 3 Std. stehen, 1,6 g AgBr wurden abfiltriert; weiteres Stehen über Nacht ergab weitere 0,1 g AgBr (theoretische Menge 1,9 g). Das Material wurde zur Lösungsmittelentfernung im Vakuum behandelt, der Rückstand wurde mit dem üblichen Gemisch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaCl}/10\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ behandelt. Nach dem Abfiltrieren (Canvas-Filter) wurde das Filtrat gestrippt und ergab ein Öl, das beim Stehen auskristallisierte. Umkristallisation aus Hexan, Fp. 55-60 °C, 2,1 g. Eine zweite Umkristallisation aus Heptan ergab einen weißen Feststoff, Fp. 72-74 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BrNO}_2$ (%):

C: 54,88; H: 6,76; Br: 24,34; N: 4,27.

Gefunden: C: 54,87; H: 6,77; Br: 24,26; N: 4,29.

Das Produkt wurde als 2'-(Methoxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-bromacetanilid identifiziert.

Beispiel 6

5 g (0,015 mol) 2'-Brommethyl-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid wurden in 250 ml Äthanol gelöst und 3,3 g einer klaren Lösung von 3,3 g AgBF_4 in 50 ml Äthanol wurde bei Raumtemperatur zugegeben. Es erfolgte eine sofortige Ausfällung von gelbem AgBr. Das Material blieb über Nacht im Dunkeln stehen, dann wurde AgBr abfiltriert und das Äthanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Methylenechlorid aufgenommen, mit 150 ml 10 %iger Na_2CO_3 -Lösung (der etwas NaCl zugegeben worden war) ausgewaschen. Nach Abfiltrieren der zwei flüssigen Phasen, wurde die organische Schicht abgetrennt, nochmals mit Wasser ausgewaschen, dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Heptan umkristallisiert, eine zweite Umkristallisation aus Äthanol ergab 3,0 g Ausbeute, Fp. 77-78 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{16}H_{24}ClNO_2$ (%):

C: 64,52; H: 8,12; N: 4,70

Gefunden: C: 63,50; H: 7,81; N: 4,82.

Das Produkt wurde als 2'-(Äthoxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 7

1,7 g (0,005 mol) 2'-(Brommethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid wurden in Äthylendichlorid gegeben und einer Lösung zugefügt, die aus 0,7 g p-Kresol und 1,0 g $AgBF_4$ in Äthylendichlorid bestand. Es erfolgte eine sofortige, der Theorie entsprechende $AgBr$ -Ausfällung. Nach nicht mehr als 0,5 Std. Stehen, wurde die Lösung mit $NaCl$ -Lösung behandelt und abfiltriert, um die letzten Silberionenspuren zu entfernen. Die Äthylendichloridlösung wurde dann mit 5 %igem $NaOH$ ausgewaschen, um Phenol zu entfernen. Anschließend wurde CH_2Cl_2 zugegeben und die organische Lösung ein letztes Mal mit Wasser ausgewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$, Abfiltrieren und Vakuumbehandlung zur Lösungsmittelentfernung, wurde der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert; eine weitere Umkristallisierung ergab 0,3 g weißen Feststoff als Produkt, Fp. 148-152 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{21}H_{26}ClNO_2$ (%):

C: 70,08; H: 7,28; N: 3,89

Gefunden: C: 69,93; H: 7,29; N: 3,84.

Das Produkt wurde als 2'-(p-Tolyloxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 8

1,6 g (0,005 mol) 2'-(Brommethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid wurde in Methanol gegeben, und eine Metha-

nollösung von 0,95 g Natrium-p-nitrophenat wurde zugefügt, Das Material wurde 2 Std. unter Rückfluß gehalten, abgekühlt, und gekratzt; 0,8 g fester Niederschlag, Fp. 185-186 °C. Ein Teil wurde aus Acetonitril umkristallisiert und ergab weiße Kristalle, Fp. 186-187 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{20}H_{23}ClNO_4$ (%):

C: 61,46; H: 5,93; Cl: 9,07; N: 7,17.

Gefunden: C: 61,37; H: 6,01; Cl: 9,12; N: 7,08.

Das Produkt wurde als 2'-(p-Nitrophenoxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 9

0,01 mol 2'-(Chlormethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid wurden in etwa 75 ml tert.-Butanol gegeben, das 2,4 g (0,012 mol) $AgBF_4$ enthielt. Nach Stehen im Dunkeln über Nacht wurde das Gemisch zur Gewinnung von $AgCl$ abfiltriert, vom Lösungsmittel gestrippt, in reinem CH_2Cl_2 aufgenommen, mit wäßriger $NaCl$ - und Na_2CO_3 -Lösung ausgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abfiltrieren und Trocknen wurde das Material zur Lösungsmittelentfernung im Vakuum behandelt und der Rückstand wurde umkristallisiert und/oder im Vakuum destilliert.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{18}H_{28}ClNO_2$ (%):

C: 66,34; H: 8,66; N: 4,30.

Gefunden: C: 65,21; H: 8,49; N: 4,41.

Das Produkt mit Fp. 65-67 °C, das mit 46 % Ausbeute erhalten wurde, wurde als 2'-(tert.-Butoxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 10

Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 9 angewandt, jedoch wurde n-Propanol anstelle von tert.-Butanol verwendet. Das Produkt, als weißer Feststoff, Fp. 53-54 °C, wurde mit 64 % Ausbeute erhalten und hatte die folgende Elementaranalyse:

Berechnet für $C_{17}H_{26}ClNO$ (%): C: 65,47; H: 8,40; N: 4,49

Gefunden: C: 64,42; H: 8,15; N: 4,63.

Das Produkt wurde als 2'-(n-Propoxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-methyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 11

Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 6 angewandt, jedoch wurde Methanol anstelle von Äthanol verwendet; ein weißer Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert, Fp. 74-75 °C, 70 % Ausbeute.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{15}H_{22}ClNO_2$ (%):

C: 63,48; H: 7,81; N: 4,94

Gefunden: C: 63,47; H: 7,83; N: 4,97.

Das Produkt wurde als 2'-(Methoxymethyl)-N-methyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 12

1,6 g (0,005 mol) 2'-(Brommethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid wurde in 25 ml Methanol gegeben, und 1 g (etwa 0,005 mol) $AgBF_4$ in 20 ml Methanol wurden zugegeben.

Es erfolgte eine sofortige Ausfällung der theoretischen Menge AgBr. Ohne Verzögerung wurde die abfiltrierte Methanollösung im Vakuum behandelt, um das Lösungsmittel zu entfernen; zu dem Rückstand wurde 10 %ige Na_2CO_3 -Lösung gegeben, zusammen mit Methylenchloridlösung und NaCl. Nach Abfiltrieren durch einen gesinterten Glastrichter mit minimaler Saugwirkung wurde die Methylenchloridschicht abgetrennt, dann im Vakuum behandelt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der feste Rückstand, Fp. 70-90 °C, 0,8 g, wurde aus einer Reihe von Lösungsmitteln umkristallisiert, wobei sich als bestes kaltes wäßriges Methanol erwies. Für eine analytische Probe wurde das Material, ein weißer Feststoff, im Vakuum sublimiert, Ölbad 100-110 °C (0,05 mm Hg), Fp. 101-102 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$ (%):

C: 62,33; H: 7,47; Cl: 13,14; N: 5,19.

Gefunden:

C: 61,45; H: 7,40; Cl: 12,82; N: 5,01.

Das Produkt wurde als 2'-(Methoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Das obige Produkt kann wahlweise auch hergestellt werden, indem man 3,2 g des obigen 2'-Brommethyl-Ausgangsmaterials in Methanol mit 0,01 mol Natriummethoxid (7,0 ml, 1,48 mol/l NaOCH_3 in CH_3OH) umsetzte. Die Reaktion wurde auf 50-60 °C erhitzt, abgekühlt, stehen gelassen, gestrippt, Wasser/ CH_2Cl_2 wurde zugegeben. CH_2Cl_2 -Lösung wurde abgestrippt und der Feststoff aus Methylcyclohexan umkristallisiert, was ein Produkt ergab, das mit oben Beschriebenem identisch war.

Beispiel 13

Es wurde das gleiche Verfahren wie in Beispiel 12 angewandt, jedoch Äthanol als Alkohol verwendet; ein weißer, aus Hep-

tan umkristallisierter Feststoff wurde mit 55 % Ausbeute erhalten, Fp. 110-112 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{15}H_{22}ClNO_2$ (%):

C: 61,87; H: 8,16; N: 5,15.

Gefunden: C: 61,02; H: 7,55; N: 5,07.

Das Produkt wurde als 2'-(Äthoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 14

Mit dem Verfahren von Beispiel 13, jedoch mit Isopropanol als Alkohol, erhielt man einen gräulichen Feststoff, Fp. 98-100 °C, mit 50 % Ausbeute.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{16}H_{24}ClNO_2$ (%):

C: 64,53; H: 8,12; N: 4,70.

Gefunden: C: 64,35; H: 8,09; N: 4,72.

Das Produkt wurde als 2'-(Isopropoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 15

Mit dem Verfahren von Beispiel 13, jedoch mit n-Butanol als Alkohol, erhielt man 2'-(n-Butoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid, Fp. 75-77 °C, mit 45 % Ausbeute.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{17}H_{26}ClNO_2$ (%):

C: 65,47; H: 8,40; N: 4,49.

Gefunden: C: 65,53; H: 8,41; N: 4,54.

Beispiel 16

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 14, jedoch unter Verwendung von n-Propanol als Alkohol, erhielt man 2'-(n-Propoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid, Fp. 40 °C, mit 40 % Ausbeute.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{16}H_{24}ClNO_2$ (%):

C: 64,52; H: 8,12; N: 4,70.

Gefunden:

C: 63,33; H: 7,89; N: 4,73.

Beispiel 17

3,2 g (0,01 mol) 2'-(Brommethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid wurden in 75 ml Allyl-Alkohol gelöst, dann wurden 2,4 g (0,012 mol) Silbertetrafluorborat, gelöst in 75 ml Allyl-Alkohol, zugegeben. Das Gemisch blieb über Nacht im Dunkeln stehen. Es wurde abfiltriert und vom Lösungsmittel gestrippt. Das erhaltene Öl wurde in CH_2Cl_2 gelöst und einmal mit NaCl-Lösung, dann zweimal mit Wasser ausgewaschen. Die organische Schicht wurde über $MgSO_4$ getrocknet und gestrippt, was ein Öl ergab, das aus Peptan umkristallisiert wurde. Ausbeute 1,7 g, Fp. 65-67 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{16}H_{22}ClNO_2$ (%):

C: 64,96; H: 7,50; N: 4,74.

Gefunden:

C: 63,85; H: 7,21; N: 4,88.

Das Produkt wurde als 2'-(Allyloxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 18

4,2 g (0,0113 mol) 2'-(Brommethyl)-6'-tert.-butyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid wurden in 250 ml Methanol gege-

ben, und 50 ml einer Lösung aus 3,3 g AgBF_4 in 50 ml Methanol wurden zugefügt. Es erfolgte eine sofortige AgBr -Ausfällung, das Gemisch blieb jedoch über Nacht im Dunkeln stehen, dann wurden 89 % der theoretischen Menge AgBr abfiltriert. Nach Entfernung des Methanols wurde der Rückstand in Methylenchlorid mit einem Gemisch aus Natriumchlorid und 10 %igem Natriumhydroxid behandelt. Die flüssigen Phasen wurden abfiltriert und die organische Phase vom Filtrat getrennt. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieben 3,0 g Öl zurück, das eine übereinstimmende NMR-Struktur aufwies. Das Material wurde bei 200-206 °C (0,1 mm Hg) Kugelrohr-destilliert und ergab 2,0 g nahezu farbloses Öl mit 59 % Ausbeute.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ClNO}_3$ (%):

C: 61,24; H: 7,71; N: 4,46; Cl: 11,38.

Gefunden:

C: 60,95; H: 7,77; N: 4,55; Cl: 11,44.

Das Produkt wurde als 2'-(Methoxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 19

Mit dem Verfahren der vorhergehenden Beispiele, jedoch mit 2'-(Brommethyl)-6'-tert.-butyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid und Äthanol als Ausgangsstoffen, erhielt man einen weißen Feststoff, Fp. 114-116 °C.

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{ClNO}_3$ (%):

C: 63,24; H: 8,26; N: 4,10.

Gefunden:

C: 62,64; H: 7,90; N: 4,87.

Das Produkt wurde als 2'-(Äthoxymethyl)-6'-tert.-butyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 20

2 g 2'-Formyl-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid wurden in 10 ml Methanol gelöst und 10 g $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{CH}$ sowie einige Tropfen SOCl_2 wurden zugegeben, um eine katalytische Menge HCl zu bilden. Das Material wurde im Dampfbad 45 Minuten unter Rückfluß gehalten, nachdem es über Nacht bei Raumtemperatur stehen geblieben war (nicht notwendig). Einige Tropfen 50 %iges Ätznatron wurden zugegeben, um die Säure zu neutralisieren, und die abgekühlte Lösung wurde im Vakuum gestrippt, was einen halbfesten Rückstand (pH etwa 8 bis 9) ergab. Der pH wurde durch Zugabe von Ätznatron und Wasser auf 12 bis 14 eingestellt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, der Filterkuchen mit Wasser ausgewaschen, im Ofen 2 bis 3 Std. bei 60°C getrocknet; dies ergab 2,1 g (87 % Ausbeute) weißen Feststoff, Fp. $127-132^\circ\text{C}$. Probe für die Elementaranalyse aus Isopropanol.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$ (%):

C: 60,10; H: 7,40; N: 4,67.

Gefunden: C: 58,92; H: 7,12; N: 4,77.

Das Produkt wurde als 2'-(Dimethoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 21

5 g (0,012 mol) 2',3'-bis-(Brommethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid wurden in 175 ml Methanol gegeben, dann mit 7,0 g AgBF_4 , die im gleichen Lösungsmittel gelöst waren, gemischt. Das Material blieb über Nacht im Dunkeln stehen, das AgBr wurde abfiltriert. Methanol wurde verdampft, CH_2Cl_2 zugegeben, mit $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ behandelt, durch Ton filtriert, nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Abstrippen des Lösungsmittels nach dem Trocknen wurde der Feststoff aus Äther um-

kristallisiert. Die Probe für die Elementaranalyse wurde im Vakuum sublimiert, Fp. 115-117 °C.

Berechnet für $C_{16}H_{24}ClNO_3$ (%):

C: 61,24; H: 7,71; Cl: 11,30; N: 4,46.

Gefunden: C: 58,05; H: 7,42; Cl: 10,64; N: 4,24.

Das Produkt, ein gräulicher Feststoff, der mit 50 % Ausbeute erhalten wurde als 2',3'-bis-(Methoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid identifiziert.

Das Acetanilid-Ausgangsmaterial dieses Beispiels wurde wie folgt hergestellt:

In einem 1 l-Kolben wurden 15 g (0,059 mol) 2'-3'-Dimethyl-6'-tert.-butyl-2'-chloracetanilid in 600 ml CCl_4 gelöst. Die Reaktion wurde mit zwei weißen Flutlichtern ausgestattet. Das Reaktionsgemisch wurde zum Rückfluß erhitzt, dann mit Stickstoff durchsprudelt. 9,44 g (0,059 mol) Brom in 50 ml CCl_4 wurde tropfenweise zugegeben. Während der Bromzugabe ergab die NMR-Überwachung, daß die Reaktion nicht stufenweise vorangig, sondern daß beide Arylmethylgruppen in nahezu dem gleichen Verhältnis bromiert wurden. Es wurden insgesamt zwei Moläquivalente molares Brom zugegeben, und die NMR-Spektroskopie des Reaktionsgemisches zeigte zu diesem Zeitpunkt eine klare Reaktion mit guter Ausbeute. Nachdem das Reaktionsgemisch über das Wochenende stehen geblieben war, wurde es abfiltriert, Fp. 180-182 °C, Umkristallisation ergab 187-189 °C. Die Vakuum-Sublimation für die Elementaranalyse ergab Fp. 195-197 °C. Ausbeute 50 %.

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{14}H_{18}Br_2ClNO$ (%):

C: 40,85; H: 4,41; N: 3,40.

Gefunden: C: 40,60; H: 4,37; N: 3,40.

Das Produkt wurde als die im ersten Satz des Beispiels erwähnte Verbindung identifiziert.

Beispiel 22

In diesem Beispiel wird die Herstellung von Verbindungen beschrieben, die verschiedene Alkylradikale im Alkoxyanteil der an N- und ortho-Stellungen gebundenen Alkoxyethylradikale besitzen.

3 g 6'-Methyl-N-2'-bis-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid wurden mit 75 ml n-Butanol und 5 Mikrotropfen Methylsulfonsäure gemischt. Das Gemisch wurde über einem Soxhletapparat mit 3 Å molarem Sieb im Rückfluß gehalten. Die Reaktion war, gemäß Gasflüssigchromatographie, in etwa 1 Std. vollständig. Das Material wurde gestrippt, wobei etwas Butanol zurückblieb, in Benzol aufgenommen, einmal mit NaHCO_3 gewaschen, bei 75 °C (0,4 mm Hg) verdampft und ergab 3,0 g (87 % Ausbeute) eines Öls (Gasflüssigchromatographie).

Elementaranalyse: Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{ClNO}_3$ (%):

C: 61,12; H: 7,71; N: 4,46.

Gefunden: C: 62,12; H: 8,01; N: 4,29.

Das Produkt wurde mittels NMR-Spektroskopie als 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid identifiziert.

Beispiel 23

26 g 2'-Methyl-6'-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid, gelöst in etwa 200 ml eines 80:20 Diäthyläther:Tetrahydrofuran-Gemisches, wurde mit gut gespültem KN behandelt; die theoretische Menge H_2 wurde entwickelt. Chloräthylmethyläther wurde im Überschuß zugegeben. Im Anschluß an die Reaktion und Auswaschungen mit Wasser war das Ergebnis einer Gasflüssigchromatographie des reichen Materials dem der Mittelfraktion einer Destillation praktisch gleichwertig, Ausbeute 26 g (92 %). Das Material wurde durch Florisil chromatografiert.

graphiert und ergab 19 g Öl, Kp. 180 °C (0,05 mm Hg).

Elementaranalyse: Berechnet für $C_{13}H_{18}ClNO_3$ (%):

Gefunden: C: 57,46; H: 6,68; N: 5,15.

Gefunden: C: 57,32; H: 6,72; N: 5,13.

Das Produkt wurde als 2'-Methyl-N-6'-bis-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid identifiziert.

Das in diesem Beispiel verwendete Verfahren kann durch Verwendung eines Ausgangsacetanilids modifiziert werden, das in den o-Stellungen ein Alkoxyethylradikal besitzt, das verschieden von dem ist, das mit Hilfe des Halogenmethylalkyläthers an das Stickstoffatom gebunden wurde.

Beispiele 24 bis 28

Auf ähnliche Weise wie in den obigen Beispielen wurden andere, der Formel I entsprechende Verbindungen hergestellt; diese Verbindungen sind in Tabelle I zusammen mit bestimmten Materialeigenschaften aufgeführt.

Tabelle I

Beisp. Nr.	Verbindung	Empirische Formel	Fp. °C		Element	Elementaranalyse	
			Kp. °C (mm Hg)			Berechnet	Gefunden
24	2'-(tert.-Butoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	115-117°		C	65,47	64,59
					H	8,40	8,15
					N	4,49	4,66
25	2'-(Methoxymethyl)-6'-methoxy-2-chloracetanilid	$C_{11}H_{14}ClNO_2$	89-91		C	58,03	57,91
					H	6,20	6,23
					N	6,15	6,16
26	2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid	$C_{14}H_{20}ClNO_3$	Öl		C	58,84	59,86
					H	7,05	7,14
					N	4,90	4,94
27	2'-(Methoxymethyl)-2-chloracetanilid	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	60-62		C	56,21	56,13
					H	5,66	5,66
					N	6,56	6,55
28	2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(isopropoxymethyl)-2-chloracetanilid	$C_{15}H_{22}ClNO_3$	136-138° (0,1)		C	60,10	60,32
					H	7,40	7,03
					N	4,67	4,65

- 2 -

225608

- 22 -

Beispiele 29 bis 62

Weitere der Formel I entsprechende und unter die Erfindung fallende Verbindungen sind in Tabelle II zusammengestellt. In den Beispielen sind die einzelnen Verbindungen diejenigen, deren Gruppen durch Formel I identifiziert sind.

Tabelle II

Beisp. Nr.	R	6'	3',4',5'	n	R ₂	R ₃	R ₄	X
29	H	H	H	0	H	H	Methyl	Cl
30	H	Methyl	H	1	H	H	Methyl	Br
31	H	Methyl	3',4',5'-Trimethyl	4	Methyl	H	Äthyl	Br
32	H	Äthyl	H	1	H	H	Äthyl	Cl
33	H	i-Propyl	3'-Methyl	2	Methyl	H	i-Propyl	Cl
34	H	n-Butyl	5'-Methyl	2	H	Äthyl	Äthyl	Br
35	H	tert.-Butyl	3'-5'-Dimethyl	3	H	H	Methyl	I
36	H	Methyl	4'-Methyl	2	H	H	Decyl	Cl
37	H	Methyl	4'-Methoxy	2	H	H	Hexyl	Br
38	H	n-Propyl	H	1	H	H	Äthyl	Cl
39	H	-CH ₂ OCH ₃	3',5'-Dimethoxy	3	Äthyl	H	n-Pentyl	Cl
40	H	-CH ₂ O-n-Butyl	H	1	H	H	2-Butenyl	Cl
41	H	-CH ₂ O-n-Propyl	H	1	H	H	2-Penten-2-yl	Cl
42	Äthyl	H	H	0	H	H	Phenyl	Cl
43	n-Propyl	Methyl	H	1	H	H	4-Tolyl	Br
44	n-Butyl	-CHOCH ₃	4'-CH ₂ OCH ₃	2	H	H	Methyl	Cl
45	Decyl	tert.-Butyl	H	1	H	H	4-Nitrophenyl	Br
46	i-Propyl	i.-Propyl	3',5'-Diäthyl	3	H	H	2,6-Dinitro-phenyl	Cl
47	Methyl	-CH ₂ OCH ₃	3',4',5'-Trimethyl	4	H	H	Äthyl	Cl

Tabelle II - Fortsetzung

Beisp. Nr.	R	6'	3',4' oder 5'	n	R ₂	R ₃	R ₄	X
48	sek.-Butyl	-tert.-Butyl	H	1	H	H	i-Propyl	I
49	-CH ₂ OCH ₃	H	H	0	Äthyl	H	Methyl	Cl
50	-CH ₂ OCH ₃	Methyl	H	1	H	H	Allyl	Br
51	-CH ₂ OC ₂ H ₅	Äthyl	3',5'-Dimethyl	3	H	Methyl	4-Methoxyphenyl	Br
52	-CH ₂ O-n-Propyl	n-Propyl	H	1	H	H	Allyl	Cl
53	-CH ₂ O-i-Propyl	-CH ₂ OCH ₃	4'-CH ₂ OCH ₃	2	H	H	i-Pentenyl	Cl
54	-CH ₂ O-n-Butyl	-CH ₂ OCH ₃	H	1	Propyl	H	n-Butyl	Cl
55	-CH ₂ O-tert.-Butyl	-CH ₂ OC ₂ H ₅	H	1	H	H	2-Butenyl	Cl
56	-CH ₂ O-C ₂ H ₅	-CH ₃	H	1	H	H	4-Methoxyphenyl	Cl
57	-CH ₂ O-CH ₃	-tert.-Butyl	H	1	H	H	4-Chlorphenyl	Cl
58	-CH ₂ O-CH ₃	-tert.-Butyl	H	1	H	H	H	Cl
59	Methyl	-CH ₂ OCH ₃	H	1	H	H	Methyl	Cl
60	Äthyl	-CH ₂ OC ₂ H ₅	H	1	H	H	Äthyl	Cl
61	-CH ₂ OCH ₃	H	H	0	-OCH ₃	H	Methyl	Cl
62	-CH ₂ O-i-Propyl	H	H	0	-OCH ₂ -CH=CH ₃	H	Allyl	Cl

Wie bereits erwähnt, erwiesen sich erfindungsgemäße Zubereitungen als wirksame Herbizide bei der teilweisen oder vollständigen Hemmung unerwünschten Pflanzenwuchses. In den Tabellen IIIA und IVA sind die Ergebnisse der Tests zusammengefaßt, die zur Bestimmung der herbiziden Vorauf-
lauf-Aktivität repräsentativer Verbindungen durchgeführt werden, die Tabellen IIIB und IVB enthalten die entsprechenden Daten für die Nachauf-
lauf-Aktivität.

Der Vorauf-
lauf-Test wurde wie folgt durchgeführt:

Guter Mutterboden wurde in Aluminiumpfannen gegeben und bis zu einer Höhe von 9,5 bis 12,7 mm unter dem Rand festgeklopft. Auf die Erde wurde eine bestimmte Anzahl von Samen oder Pflanzenablegern verschiedener Pflanzenarten gegeben. Die zum Auffüllen der Pfannen nach dem Verteilen von Samen und Ablegern benötigte Erde wurde in eine Pflanne gewogen, eine bekannte Menge des Wirkstoffs wurde in einem Lösungsmittel oder als benetzbares Pulver aufgebracht und gründlich mit der Erde vermischt, dann wurde diese als Deckschicht für die vorbereiteten Pfannen verwendet. Nach der Behandlung wurden die Pfannen auf einen Treibhaustisch gestellt, wo sie nach Bedarf von unten bewässert wurden, damit für Keimen und Wachstum die richtige Feuchtigkeit vorhanden war.

Sofern nichts anderes erwähnt ist, wurden die Pflanzen etwa 2 Wochen nach Aussaat und Behandlung überprüft und die Ergebnisse wurden aufgezeichnet. Sie sind in den Tabellen IIIA und IVA zusammengefaßt. Die herbizide Bewertung erhielt man mittels einer festen Skala, die auf % Schädigung jeder Pflanzenart basiert. Die Bewertung ist wie folgt definiert:

<u>% Kontrolle</u>	<u>Bewertung</u>
0-24	0
25-49	1
50-74	2
75-100	3

Die Nachauflauftests wurden wie folgt durchgeführt:

Die Wirkstoffe werden als Spray auf 2 oder 3 Wochen alte Exemplare verschiedener Pflanzenarten aufgebracht. Das Spray, eine Lösung oder eine Suspension eines benetzbaren Pulvers, die die geeignete Menge Wirkstoff zur Erzielung der gewünschten Testdosis, sowie einen Surfactanten enthalten, wird auf die Pflanzen aufgebracht. Die behandelten Pflanzen werden in ein Treibhaus gestellt und, sofern nichts anderes vermerkt ist, werden etwa 2 Wochen später die Auswirkungen, die zwischen keiner Reaktion und vollständiger Hemmung liegen, geprüft und aufgezeichnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle IIIB und IVB zusammengefaßt, der Index der herbiziden Nachauflauf-Aktivität ist wie folgt:

<u>% Kontrolle</u>	<u>Bewertung</u>
0-24	0
25-49	1
50-74	2
75-99	3
100	

Die in diesen Tests verwendeten Pflanzenarten sind gemäß der folgenden Legende mit Buchstaben gekennzeichnet:

A	Canada Thistle	Kanadadistel	Cirsium lanceolatum und arvense
B	Cocklebur	Klette	Xanthium oder Arctium lappa
C	Velvetleaf		Malvaceae
D	Morningglory	Winde	Convolvulaceae
E	Lambsquarters	Schafgarbe	Achillea
F	Smartweed		Persicaria hydropiper
G	Nutsedge	Riedgras	Cyperaceae
H	Quackgrass	Quecke	Agropyrum repens
I	Johnsongrass	Johnsongras	Sorghum halepense
J	Downy Brome	flaumige Treppe	Bromus tectorum
K	Barnyardgrass		

Tabelle IIIA

Vorauslauf - Test

Verb.v. Beisp. Nr.	kg/ha	<u>Pflanzenart</u>										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
2	5,6	0	0	1	0	0	1	2	1	0	3	3
3	5,6	0	0	0	0	1	0	0	0	3	1	3
4	11,2	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0
	5,6	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1
5	5,6	0	0	1	1	3	3	0	0	0	3	3
6	5,6	1	1	1	1	3	2	3	3	1	2	3
7	11,2	3	0	1	0	3	2	1	1	0	3	3
8	11,2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	3	3
	5,6	1	0	0	1	0	0	1	0	0	1	1
9	5,6	0	0	0	0	2	0	3	2	0	2	3
10	5,6	0	0	0	0	3	1	2	1	0	3	3
11	5,6	0	0	0	1	3	1	2	0	0	1	3
12	5,6	0	0	1	2	3	1	2	1	0	2	3
13	5,6	0	0	1	0	2	1	2	1	0	2	3
14	5,6	0	0	1	1	3	0	3	1	1	3	3
15	5,6	1	0	1	0	2	2	3	3	0	3	3
16	11,2	0	0	1	0	3	1	3	3	1	2	3
	5,6	0	0	1	0	1	0	2	2	1	2	3
17	11,2	0	1	1	1	2	1	1	2	0	2	3
	5,6	0	0	1	0	3	0	1	1	0	0	3
18	5,6	0	0	1	1	3	1	1	2	1	3	3
19	11,2	0	0	1	1	2	0	2	2	1	3	3
	5,6	0	0	1	0	2	0	1	2	1	1	3
20	11,2	1	0	1	1	3	1	1	1	0	1	3
	5,6	0	0	0	0	2	0	1	0	0	0	2
22	11,2	1	1	1	1	1	1	2	3	1	3	3
	5,6	1	1	1	1	1	0	1	3	1	2	3
23	5,6	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1
24	5,6	1	1	2	2	3	3	2	0	0	3	3
25	5,6	3	0	0	0	1	2	0	1	0	1	3
26	11,2	3	2	2	2	3	3	3	2	0	3	3
	5,6	3	1	1	2	3	3	2	1	0	3	3
27	11,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
	5,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
28	11,2	3	2	1	3	3	3	3	2	0	3	3
	5,6	2	2	1	2	3	1	3	2	0	3	3

Tabelle IIIB

Nachauflauf - Test

Verb.v. Beisp. Nr.	kg/ha	<u>Pflanzenart</u>										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
2	5,6	0	1	0	1	0	0	0	0	-	0	1
4	11,2	0	1	0	1	4	1	0	1	0	0	0
5	11,2	0	1	1	2	1	0	0	0	0	0	0
6	11,2	1	1	1	1	2	1	0	1	0	0	2
7	11,2	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	1
8	11,2	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	11,2	1	1	0	1	4	4	0	0	0	1	2
10	11,2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	2
11	11,2	0	1	0	1	1	0	0	0	0	1	1
12	11,2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
13	11,2	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	1
14	11,2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	1
15	11,2	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	1
16	11,2	1	1	1	1	2	1	1	1	0	0	2
17	11,2	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0	2
18	11,2	1	1	0	1	1	1	0	0	-	0	2
20	11,2	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0
23	11,2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
24	11,2	0	1	0	1	0	2	0	0	0	0	2
25	11,2	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	2
26	11,2	0	1	0	1	-	1	1	0	0	0	2
28	11,2	0	1	1	1	0	0	1	1	0	1	1

Die Verbindungen wurden ferner getestet, indem man das obige Verfahren mit den folgenden Pflanzenarten durchführte:

L	Soybean	Sojabohnen	
M	Sugerbeat	Zuckerrüben	
N	Wheat	Weizen	
O	Rice	Reis	
P	Sorghum	Sorghum	
B	Cocklebur	Klette	Xanthium oder Arctium lappa
Q	Wild Buckwheat	Wilder Wein	
D	Morningglory	Winde	Convolvulaceae
R	Hemp Sesbania	Hanf Sesbania	
E	Lambsquarters	Schafgarbe	Achillea
F	Smartweed		Persicaria hydropiper
C	Velvetleaf		Malvaceae
J	Downy Brome	flaumige Trespe	Bromus tectorum
S	Panicum Spp.		Panicum species
K	Barnyardgrass		
T	Crabgrass	Salzkraut	Salicornia herbaceae

Die Ergebnisse sind in den Tabellen IVA und IVB zusammengefaßt.

Tabelle IVA

Vorauflauf - Test

Verb.v. Beisp.		Pflanzenart															
Nr.	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
2	5,6	0	1	1	0	1	0	0	1	1	2	1	0	0	3	3	3
	1,12	0	1	0	1	2	0	0	0	1	0	1	0	2	3	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	3
	0,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
3	1,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
	0,06	0	0	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	1,12	1	0	0	2	3	0	1	0	1	1	1	0	0	2	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
6	5,6	1	2	2	3	3	0	1	0	1	1	1	0	2	3	3	3
	1,12	0	1	1	1	2	0	0	0	0	1	0	0	1	2	3	3
	0,28	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	1	2	2	2
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
7	5,6	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2	3	3
	1,12	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
8	5,6	1	2	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	3	2
	1,12	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
9	1,12	3	1	1	1	2	3	1	0	1	2	1	1	1	2	3	3
	0,28	3	1	0	1	1	3	0	0	1	1	0	1	0	1	2	2
	0,06	3	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	5,6	1	3	2	3	3	0	0	1	2	3	3	1	3	3	3	3
	1,12	1	2	2	2	3	0	0	0	0	1	1	0	2	3	3	3
	0,28	1	1	1	1	2	0	0	0	0	0	1	0	2	2	3	3
	0,06	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	2
11	5,6	2	3	1	2	3	0	0	0	1	2	2	1	2	3	3	3
	1,12	1	2	0	0	1	0	0	0	1	2	1	0	1	3	3	3
	0,28	1	1	0	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0	2	3	2
	0,06	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
12	1,12	2	1	3	3	3	0	0	1	1	1	0	0	3	3	3	3
	0,28	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	2	2	2	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Tabelle IVA - Fortsetzung

Verb.v. Beisp. Nr.	kg/ha	Vorauslauf - Test															
		Pflanzenart															
		L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
13	5,6	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	1	3	3	3	3
	1,12	2	1	2	2	3	3	0	2	2	2	0	1	2	3	3	3
	0,28	1	1	0	1	1	0	0	3	1	0	0	0	1	3	3	3
	0,06	0	0	0	1	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1
	0,011	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	5,6	2	2	3	3	3	1	0	2	2	3	2	3	3	3	3	3
	1,12	2	1	2	3	3	0	0	1	2	2	1	1	3	3	3	3
	0,28	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
	0,11	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	5,6	2	3	3	3	3	1	0	1	3	3	2	1	3	3	3	3
	1,12	1	2	2	3	2	0	0	0	2	1	1	0	2	2	3	3
	0,28	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2
16	5,6	1	2	1	3	3	1	0	1	2	3	2	1	3	3	3	3
	1,12	0	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1	0	2	3	3	3
	0,28	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	2	2	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2
17	5,6	2	2	3	2	3	0	2	1	1	1	1	0	3	3	3	3
	1,12	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2
18	5,6	2	2	2	2	3	0	2	2	2	3	2	1	3	3	3	3
	1,12	1	1	1	1	2	0	1	2	2	2	1	0	2	3	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2
	0,06	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	2
19	5,6	1	2	3	3	3	0	0	2	1	2	2	0	3	3	3	3
	1,12	1	1	0	1	3	0	0	1	1	1	1	0	3	3	3	3
	0,28	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0	0	2	2	2	2
20	5,6	2	1	2	2	3	0	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3
	1,0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	2	2
22	5,6	0	0	1	1	2	0	0	1	1	1	0	1	3	3	3	3
	1,12	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	2	2	3	3
	0,28	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	2
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
24	5,6	0	2	0	1	3	2	3	2	2	3	3	2	1	3	3	3
	1,12	0	1	0	0	2	0	0	1	1	1	1	0	0	3	3	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2

Tabelle IVA - Fortsetzung

Vorauflauf - Test

Verb.v. Beisp. Nr.	kg/ha	<u>Pflanzenart</u>															
		L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
25	5,6	0	1	1	0	3	1	3	1	1	2	3	0	1	3	3	3
	1,12	0	-	0	0	1	0	2	0	0	3	2	0	2	3	3	3
	0,28	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	3	3	3
	0,06	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	2
	0,11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
26	5,6	1	2	2	3	3	3	2	3	3	-	3	1	3	3	3	3
	1,12	0	3	1	3	3	1	3	1	3	-	3	0	3	3	3	3
	0,28	0	2	1	2	3	0	0	0	2	-	2	0	1	3	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	1	0	0	1	3	3
	0,11	0	0	0	0	0	1	0	0	0	-	2	0	0	0	3	2
27	5,6	0	0	0	0	0	0	1	0	1	3	3	0	0	0	3	3
	1,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	2	3
	0,28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
28	5,6	0	3	2	3	3	2	3	3	3	3	3	0	3	3	3	3
	1,12	0	2	0	2	3	1	3	2	2	3	3	0	3	3	3	3
	0,28	0	1	0	0	1	0	0	0	0	3	3	0	0	3	3	3
	0,06	0	0	0	0	0	0	1	0	0	3	2	0	0	0	2	2

Tabelle IVB

Nachauflauf - Test

Verb.v. Beisp. Nr.	kg/ha	<u>Pflanzenart</u>															
		L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
9	5,6	2	1	0	1	1	1	1	2	1	2	1	1	0	1	3	3
	1,12	1	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	0	0	2	2
	0,28	1	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	1	1
	0,06	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Die erfindungsgemäßen herbiziden Zubereitungen, einschließlich der Konzentrate, die vor der Anwendung verdünnt werden müssen, enthalten mindestens einen Wirkstoff und ein Adjuvans in flüssiger oder fester Form. Die Zubereitungen werden durch Vermischen des Wirkstoffes mit einem Adjuvans, wozu Verdünnungsmittel, Streckmittel, Trägerstoffe und Konditionierungsmittel gehören, hergestellt, so daß Zubereitungen in Form von feinverteilten Feststoffpartikeln, Granula, Pellets, Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen entstehen. Der Wirkstoff kann also mit einem Adjuvans wie einem feinverteilten Feststoff, einer Flüssigkeit organischen Ursprungs, Wasser, einem Benetzungsmittel, einem Dispergierungsmittel, einem Emulgierungsmittel oder einer geeigneten Kombination derselben verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Herbizide, insbesondere Flüssigkeiten und benetzbare Pulver, enthalten vorzugsweise als Konditionierungsmittel ein oder mehrere oberflächenwirksame Mittel in ausreichenden Mengen, um eine bestimmte Zubereitung in Wasser oder Öl leicht dispergierbar zu machen. Die Aufnahme eines oberflächenwirksamen Mittels in die Zubereitungen fördert ihre Wirksamkeit wesentlich. Unter den Begriff "oberflächenwirksames Mittel" fallen Benetzungsmittel, Dispergierungsmittel, Suspendierungs- und Emulgierungsmittel. Anionische, kationische und nichtionische Mittel können gleichermaßen verwendet werden.

Bevorzugte Benetzungsmittel sind Alkylbenzol- und Alkyl-naphthalinsulfonate, sulfatierte Fettsäurealkohole, Amine oder Säureamide, langkettige Säureester des Natriumisothionat, Natriumsulfosuccinatester, sulfatierte oder sulfonier- te Fettsäureester, Petroleumsulfonate, sulfonierte Pflanzen- öle, ditertiäre acetylenische Glycole, Polyoxyäthylenderi- vate der Alkylphenole (insbesondere Isooctylphenol und Non- nylphenol) und Polyoxyäthylenderivate der höheren Fettsäure- monoester der Hexitolanhydride (z.B. Sorbitan). Bevorzugte

Dispergierungsmittel sind Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumligninsulfonate, polymere Alkylnaphthalinsulfonate, Natriumnaphthalinsulfonat, sowie Polymethylenbisanaphthalinsulfonat.

Benetzbare Pulver sind Wasser-dispergierbare Zubereitungen, die einen oder mehrere Wirkstoffe, einen inerten Streckfeststoff und ein oder mehrere Benetzungs- und Dispergierungsmittel enthalten. Die inerten Streckfeststoffe sind gewöhnlich mineralischen Ursprungs, z.B. natürliche Tone, Diatomeenerde und synthetische Minerale aus Kieselerde und dgl. Zu solchen Streckmitteln gehören Kaolinite, Attapulgiton und synthetisches Magnesiumsilikat. Die erfindungsgemäßen benetzbaren Pulver enthalten gewöhnlich etwa 0,5 bis 95 Anteile (vorzugsweise 5 bis 20 Anteile) Wirkstoff, etwa 0,25 bis 25 Anteile (vorzugsweise 1 bis 15 Anteile) Benetzungsmittel, etwa 0,25 bis 25 Anteile (vorzugsweise 1,0 bis 15 Anteile) Dispergierungsmittel und 5 bis etwa 95 Anteile (vorzugsweise 5 bis 50 Anteile) inerten Streckfeststoff, wobei alle Anteile auf das Gewicht der gesamten Zubereitung bezogen sind. Wenn nötig, können etwa 0,1 bis 2 Anteile des inerten Streckfeststoffs durch einen Korrosions- oder Schaumhemmer, oder beides, ersetzt werden.

Wäßrige Suspensionen können durch Vermischen und Mahlen einer wäßrigen Aufschlämmung von wasserunlöslichem Wirkstoff in Gegenwart von Dispergierungsmitteln hergestellt werden, so daß man eine konzentrierte Aufschlämmung von sehr feinverteilten Partikeln erhält. Die dabei entstehende konzentrierte wäßrige Suspension ist durch ihre extrem kleine Teilchengröße charakterisiert, so daß nach dem Verdünnen und Versprühen die Beschichtung sehr einheitlich ist.

Emulgierbare Öle sind gewöhnlich Wirkstofflösungen in nicht wassermischbaren oder teilweise nicht wassermischba-

ren Lösungsmitteln, zusammen mit einem oberflächenwirksamen Mittel. Geeignete Lösungsmittel für den erfindungsgemäßen Wirkstoff sind z.B. Kohlenwasserstoffe und wasserunmischbare Äther, Ester oder Ketone.

Die wäßrigen Suspensionen und emulgierbaren Ölzubereitungen enthalten im allgemeinen etwa 5 bis 95 Anteile (vorzugsweise 5 bis 50 Anteile) Wirkstoff, etwa 0,25 bis 50 Anteile (vorzugsweise 1 bis 25 Anteile) oberflächenwirksames Mittel und, wenn notwendig, etwa 4 bis 94 Teile Lösungsmittel, wobei alle Anteile auf das Gesamtgewicht des emulgierbaren Öls bezogen sind.

Granula sind physikalisch stabile partikelförmige Zubereitungen, die einen Wirkstoff enthalten, der an einer Matrix aus inertem, feinverteiltem, partikelförmigen Streckmittel haftet oder in derselben verteilt ist. Um das Auslaugen des Wirkstoffs aus den Partikeln zu unterstützen, kann in der Zubereitung ein oberflächenwirksames Mittel, wie sie oben aufgeführt sind, vorhanden sein. Natürliche Tone, Pyrophyllite, Illite und Vermiculite sind Beispiele für brauchbare Arten von partikelförmigen mineralischen Streckmitteln. Bevorzugte Streckmittel sind poröse, absorptive, vorgeformte Partikel, wie vorgeformtes und gesiebtes partikelförmiges Attapulgit oder durch Wärme expandiertes, partikelförmiges Vermiculit, sowie die feinverteilten Tone wie Kaolintone, hydrierte Attapulgit- oder Bentonittone. Diese Streckmittel werden zur Herstellung der herbiziden Granula mit dem Wirkstoff besprüht oder gemischt.

Die erfindungsgemäßen Granulazubereitungen enthalten im allgemeinen etwa 5 bis 30 Gewichtsanteile Wirkstoff pro 100 Gewichtsanteile Ton und 0 bis etwa 5 Gewichtsanteile oberflächenwirksames Mittel pro 100 Gewichtsanteile partikelförmigen Ton. Die bevorzugten Granulazubereitungen enthalten etwa 10 bis 25 Gewichtsanteile Wirkstoff pro 100 Gewichtsanteile Ton.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch noch andere Zusätze enthalten, z.B. Düngemittel, andere Herbizide oder Pestizide, Schutzstoffe und dgl., die als Adjuvantien oder in Kombination mit einem der oben aufgeführten Adjuvantien verwendet werden. Chemikalien, die für die Kombination mit erfindungsgemäßen Wirkstoffen brauchbar sind, sind u.a. Triazine, Harnstoffe, Carbamate, Acetamide, Acetanilide, Uracile, Essigsäure- oder Phenolderivate, Thiolcarbamate, Triazole, Benzolsäuren, Nitrile, Biphenyläther und dergleichen, wie z.B.:

3-Amino-2,5-dichlorbenzolsäure
3-Amino-1,2,4-triazol
5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
2 Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin
2-Chlor-N,N-diallylacetamid
2-Chlorallyldiäthylthiocarbamat
N'-(4-chlorphenoxy)-phenyl-N,N-dimethylharnstoff
N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)-Harnstoff
S-(4-Chlorbenzyl)-N,N-diäthylthiolcarbamate
Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamate
2,2-Dichlorpropionsäure
S-2,3-Dichlorallyl-N,N-diisopropylthiolcarbamate
2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure
2,6-Dichlorbenzonitril
N,N-Dimethyl-2,2-diphenylacetamid
6,7-Dihydrodipyrido-(1,2-a:2',1'-c)-pyrazidiiniumsalz
3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
4,6-Dinitro-sek.-butylphenol
1,3-Dimethyl-3-(2-benzothiazolyl)-harnstoff
Äthyl-N,N-dipropylthiolcarbamate
2,3,6-Trichlorphenylessigsäure
5-Brom-3-isopropyl-6-methyluracil
3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure
3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff

1-Butyl-3-(3,4-dichlorphenyl)-1-methylharnstoff
 N-1-Naphthylphthalamsäure
 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumsalz
 2-Chlor-4,6-bis-(isopropylamino)-s-triazin
 2-Chlor-4,6-bis-(äthylamino)-s-triazin
 2,4-Dichlorphenyl-4-nitrophenyläther
 , , -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin
 S-Propyldipropylthiocarbamat
 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
 N-Isopropyl-2-chloracetanilid
 2',6'-Diäthyl-N-methoxymethyl-2-chloracetanilid
 2'-Methyl-6'-äthyl-N-(2-methoxyprop-2-yl)-2-chloracetanilid
 Mononatriumsäuremethan-arsonat
 Dinatriummethan-arsonat
 N-(1,1-Dimethylpropynyl)-3,5-dichlorbenzamid
 2-Chlor- , , -trifluor-p-tolyl-3-äthoxy-4-nitro-diphenyläther
 Natrium-5- $\sqrt{2}$ -chlor-4-(trifluormethyl)-phenoxy $\sqrt{7}$ -2-nitrobenzoat
 Methyl-2- $\sqrt{4}$ -(2,4-dichlorphenoxy)-phenoxy $\sqrt{7}$ -propionat
 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-on
 N- $\left\{ \begin{array}{l} 2,4\text{-Dimethyl-5-}\sqrt{7}\text{-(trifluormethyl)-sulfonyl} \\ \text{phenyl} \end{array} \right\}$ -acetamid
 3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4-(3H)-on-2,2-dioxid
 3-Methyl-4-amino-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-on
 N-(Phosphonomethyl)-glycin und seine C₁₋₆-Monoalkylamine und Alkalimetallsalze, sowie Kombinationen derselben.
 1,12 bis 4,48 kg/ha dieser Stoffe werden 1,12 bis 11,2 kg/ha der erfindungsgemäßen Zubereitungen zugefügt.

In Kombination mit den Wirkstoffen brauchbare Düngemittel sind z.B. Ammoniumnitrat, Harnstoff, Pottasche und Superphosphat. Andere brauchbare Zusätze sind u.a. Stoffe, in denen Pflanzenorganismen wurzeln und wachsen, z.B. Kompost, Mist, Humus, Sand und dgl.

Bei erfindungsgemäßer Anwendung werden wirksame Mengen der erfindungsgemäßen Acetanilide auf die die Pflanzen enthaltende Erde aufgebracht oder in geeigneter Weise in wäßrige Medien aufgenommen. Das Aufbringen der Zubereitungen als Flüssigkeiten und Feststoffpartikel auf die Erde kann mit herkömmlichen Verfahren erfolgen, z.B. mit Motorzerstäubern, Tank- und Handsprühern oder Sprühzerstäubern. Die Zubereitungen können wegen ihrer Wirksamkeit in geringen Dosen auch von Flugzeugen als Staub oder Spray verteilt werden. Die Anwendung herbizider Zubereitungen bei Wasserpflanzen erfolgt gewöhnlich durch Zusatz der Zubereitungen zu dem wäßrigen Medium in dem Gebiet, in dem Kontrolle der Wasserpflanzen gewünscht wird.

Das Aufbringen einer wirksamen Menge der erfindungsgemäßen Zubereitungen am Standort der unerwünschten Unkräuter ist wesentlich und kritisch für die erfindungsgemäße Anwendung. Die zu verwendende exakte Wirkstoffmenge hängt von verschiedenen Faktoren ab, so z.B. von der Pflanzenart und ihrem Entwicklungsstadium, Art und Zustand des Bodens, der Regenmenge und dem spezifischen verwendeten Acetanilid. Bei selektiver Vorauf- und Aufbringung auf Pflanzen oder Boden wird gewöhnlich eine Aufwandmenge von 0,02 bis 11,2 kg/ha, vorzugsweise von etwa 0,04 bis 5,60 kg/ha, oder 1,12 bis 5,6 kg/ha Acetanilid verwendet. In einigen Fällen können größere oder kleinere Mengen benötigt werden. Der Fachmann kann auf Grund der Beschreibung, einschließlich der Beispiele, leicht die für jeden Fall optimale Menge bestimmen.

Die Bezeichnung "Boden" wird im weitesten Sinn des Wortes gebraucht und schließt alle üblichen Bodenarten ein, wie sie unter "soils" in Webster's New International Dictionary, Second Edition, Unabridged (1961) definiert sind. Die Bezeichnung bezieht sich also auf jede Substanz bzw. jedes Medium, in dem Pflanzen wurzeln und wachsen können, und schließt nicht nur Erde, sondern auch Kompost, Mist, Dung, Humus, Sand und dgl. ein, die Pflanzenwachstum unterhalten können.

Erfindungsanspruch:

1. Herbizidzubereitungen, gekennzeichnet dadurch, daß sie ein Adjuvans und eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) enthalten, worin

X Halogen bedeutet;

R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, Alkoxymethyl oder Alkoxyethyl, das mit einer oder zwei C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert ist, bedeuten;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkylgruppen bedeuten;

R₄ C₁₋₁₀-Alkyl oder Alkenyl, Phenyl oder Phenyl, das mit C₁₋₅-Alkyl- oder Nitrogruppen substituiert ist, bedeutet;

und

n eine ganze Zahl von Null bis 4 darstellt.

2. Zubereitung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung der Formel (I) 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid, 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid, 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid oder 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(isopropoxymethyl)-2-chloracetanilid ist.

3. Verfahren zur Kontrolle unerwünschten Pflanzenwuchses, gekennzeichnet dadurch, daß am Standort desselben eine herbizide Zubereitung ausgebracht wird, die ein Adjuvans und eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) enthält, worin

X Halogen bedeutet;

R und R₁ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₁₀-Alkyl, Alkoxymethyl oder Alkoxyethyl, das mit einer oder zwei C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert ist, bedeuten;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkylgruppen bedeuten;

R_4 C_{1-10} -Alkyl oder Alkenyl, Phenyl oder Phenyl, das mit C_{1-5} -Alkyl- oder Nitrogruppen substituiert ist, bedeutet;

und

n eine ganze Zahl von Null bis 4 darstellt.

4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid, 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid, 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid, 2'-(n-Propoxymethyl)-6'-tert.-butyl-2-chloracetanilid oder 2'-(Methoxymethyl)-6'-methyl-N-(isopropoxymethyl)-2-chloracetanilid ist.

Hierzu 1 Seite Formeln

