



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 147/00
C 07 C 149/26
A 01 N 33/24
A 01 N 41/10



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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

635 824

⑫① Gesuchsnummer: 4850/78

⑫② Anmeldungsdatum: 03.05.1978

⑫③ Priorität(en): 23.05.1977 JP 52-58738
20.09.1977 JP 52-112945
16.11.1977 JP 52-136765
28.02.1978 JP 53-22406

⑫④ Patent erteilt: 29.04.1983

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.04.1983

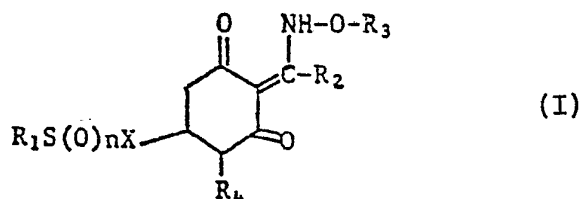
⑫⑦ Inhaber:
Nippon Soda Company Limited,
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

⑫⑧ Erfinder:
Isao Iwataki, Odawara-shi/Kanagawa-ken (JP)
Masami Shibuya, Odawara-shi/Kanagawa-ken (JP)
Hisao Ishikawa, Odawara-shi/Kanagawa-ken (JP)
Takashi Kawana, Naka-gun/Kanagawa-ken (JP)

⑫⑨ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑫④ Cyclohexane sowie diese Verbindungen enthaltende Herbizide.

⑫⑤ Neue Cyclohexane weisen die folgende Formel auf



worin bedeuten:

R₁ Niederalkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder den Benzylrest,

R₂ Niederalkyl,

R₃ Niederalkyl oder Niederalkenyl,

R₄ Wasserstoff oder Niederalkoxycarbonyl,

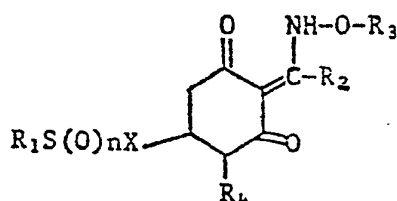
X geradkettiges oder verzweigtes Niederalkylen und

n Null, 1 oder 2. Die Verbindungen können in Form ihrer Salze vorliegen.

Herbizide Mittel enthalten als Wirkstoffkomponente mindestens eine neue Verbindung der Formel I.

PATENTANSPRÜCHE

1. Cyclohexane der Formel (I)



worin bedeuten:

R₁ Niederalkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder den Benzylrest,

R₂ Niederalkyl,

R₃ Niederalkyl oder Niederalkenyl,

R₄ Wasserstoff oder Niederalkoxycarbonyl,

X geradkettiges oder verzweigtes Niederalkylen und n Null, 1 oder 2 sowie deren Salze.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl, mit Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl ist, R₂ Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt, R₃ Ethyl oder Allyl bedeutet, R₄ Wasserstoff ist und X geradkettiges oder verzweigtes Alkylen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R₂ Alkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und X Alkylen mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Phenyl oder mit Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl bedeutet, R₂ Alkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen und X Alkylen mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen darstellt.

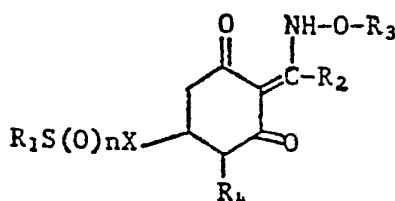
5. Verbindungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass X für Ethylen steht.

6. Verbindungen gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass X ein verzweigtes Alkylen bedeutet.

7. Verbindungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass X Ethylen bedeutet.

8. Verbindungen gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass X verzweigtes Alkylen bedeutet.

9. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es als mindestens eine Wirkstoffkomponente eine neue Verbindung der Formel (I)



worin bedeuten:

R₁ Niederalkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder den Benzylrest,

R₂ Niederalkyl,

R₃ Niederalkyl oder Niederalkenyl,

R₄ Wasserstoff oder Niederalkoxycarbonyl,

X geradkettiges oder verzweigtes Niederalkylen und n Null, 1 oder 2 oder Salze dieser Verbindung enthält.

10. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 2 enthält.

11. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 3 enthält.

12. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 4 enthält.

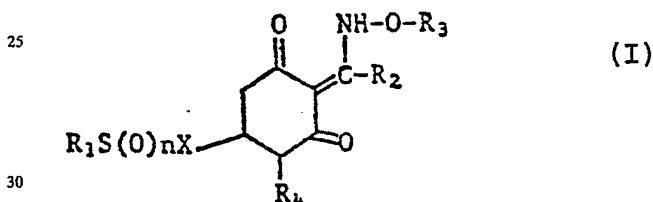
13. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 5 enthält.

14. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 6 enthält.

15. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 7 enthält.

16. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es einen inerten Träger und eine wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 8 enthält.

17. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine wirksame Menge einer neuen Verbindung der Formel (I)



worin bedeuten:

R₁ Niederalkyl; gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder den Benzylrest,

R₂ Niederalkyl,

R₃ Niederalkyl oder Niederalkenyl,

R₄ Wasserstoff oder Niederalkoxycarbonyl,

X geradkettiges oder verzweigtes Niederalkylen und n Null, 1 oder 2 oder ein Salz einer Verbindung der Formel I anwendet.

18. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 2 anwendet.

19. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 3 anwendet.

20. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 4 anwendet.

21. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 5 anwendet.

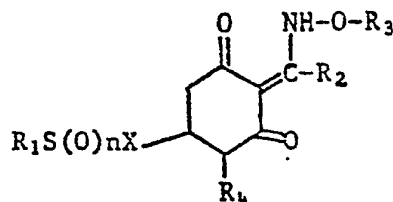
22. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 6 anwendet.

23. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 7 anwendet.

24. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu

schützende Stelle eine wirksame Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 8 anwendet.

25. Verfahren zur Herstellung neuer Verbindungen der Formel (I)



(I)

worin bedeuten:

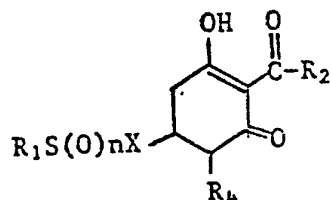
R₁ Niederalkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder den Benzylrest,

R₂ Niederalkyl,

R₃ Niederalkyl oder Niederalkenyl,

R₄ Wasserstoff oder Niederalkoxycarbonyl,

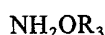
X geradkettiges oder verzweigtes Niederalkyl und n Null, 1 oder 2 sowie deren Salze, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (II)



(II)

worin

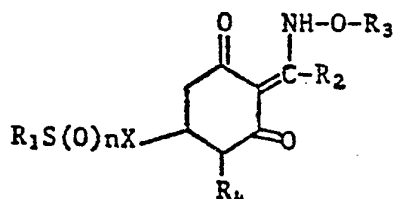
R₁, R₂, R₄, X und n weiter oben definiert sind, mit einem Aminderivat der Formel



worin R₃ weiter oben definiert ist, umgesetzt, und erhaltene Verbindungen gegebenenfalls in die entsprechenden Salze überführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Cyclohexan-1,3-dion-Derivate, Herbizide, die diese Verbindungen enthalten, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern.

Die neuen Verbindungen weisen die folgende Formel auf



(I)

worin bedeuten:

R₁ Niederalkyl, Phenyl, durch Halogen, Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R₂ Niederalkyl,

R₃ Niederalkyl oder Niederalkenyl,

R₄ Wasserstoff oder niederes Alkoxycarbonyl,

X geradkettiges oder verzweigtes Niederalkyl und n Null, 1 oder 2.

Die neuen Verbindungen der Formel I können auch als Salze vorliegen. Bevorzugt sind Metallsalze oder Ammoniumsalze.

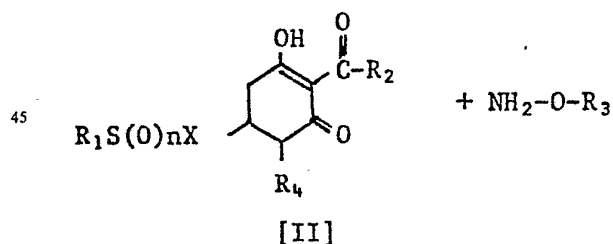
In den US-Patenten Nrn. 3 950 420 und 4 011 256 ist offenbart, dass einige Cyclohexan-1,3-dion-Derivate als Herbizide brauchbar sind. Diese bekannten Cyclohexan-1,3-dion-Derivate weisen z. B. in 5-Stellung eine Alkylgruppe auf, während die erfindungsgemässen Verbindungen in dieser Stellung eine R₁S(O)nX-Gruppe besitzen. Beispielsweise sind 2-[1-(Allyloxyamino)butyriden]-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion, 2-[1-(Allyloxyamino)butyriden]-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion usw. bekannte Verbindungen.

Es wurde gefunden, dass die Cyclohexanderivate der Formel (I) und deren Salze überlegene herbizide Aktivität im Vergleich mit den bekannten Cyclohexan-1,3-dion-Derivaten aufweisen. Die erfindungsgemässen Verbindungen sind besonders wirksam bei der Bekämpfung von Grasunkräutern, wie Bauernhofgras (*Echinochloa crus-galli*), Schwarzgras (*Alopecurus myosuroides*), Krabbengras (*Digitaria sanguinalis*), Wildhafer (*Avena fatua*) und Johnsongras (*Sorghum halepense*); sie können die umfangreichen Laubtrübe, beispielsweise Bohnen, Erbsen, Rettiche, Rüben und Gurken, welche leicht Phyto-Toxizität erleiden, kaum beschädigen. Die erfindungsgemässen Verbindungen zeigen eine ausreichende herbizide Aktivität in einer Menge von einer Hälfte oder einem Drittel, im Vergleich zu den oben genannten bekannten Cyclohexan-1,3-dion-Derivaten.

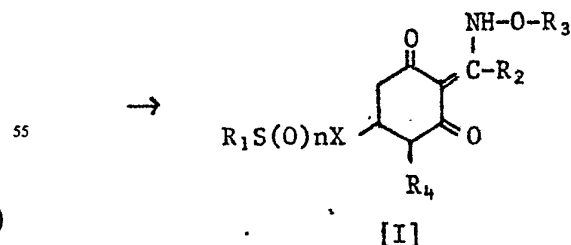
Vorzugsweise steht in Formel (I) R₁ für Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder durch Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl; R₂ für Alkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen; R₃ für Ethyl oder Allyl; R₄ für Wasserstoff und X für geradkettiges oder verzweigtkettiges Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Neben der herbiziden Aktivität besitzen die erfindungsgemässen Verbindungen eine akarizide Aktivität.

Die erfindungsgemässen Verbindungen werden erfindungsgemäss nach der folgenden Gleichung hergestellt:



50



60

worin R₁, R₂, R₃, R₄, X und n wie oben definiert sind.

Die obige Reaktion kann in einem inerten Lösungsmittel ausgeführt werden.

Als inertes Lösungsmittel kann Aceton, Diethyläther, Methylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol, Benzol, Tetrahydrofuran, Chloroform, Acetonitril, Dichlorethan, Dichlormethan, Ethylacetat, Dioxan, Toluol, Xylol und Dimethylsulfoxid verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur kann von -10°C bis zum Siedepunkt der Reaktionslösung, vorzugsweise von $10-60^{\circ}\text{C}$, reichen, und die Reaktion kann während mehreren Stunden oder länger ausgeführt werden.

Nachdem die Reaktion vollendet ist, kann das Lösungsmittel, falls erforderlich, entfernt werden und die Reaktionsmischung wird dann gewöhnlich mit einer alkalischen Lösung extrahiert oder in eiskaltes Wasser gegossen. Der alkalische Extrakt oder die Mischung mit Wasser kann mit Salzsäure angesäuert werden und das rohe Produkt wird vorzugsweise aus der angesäuerten Mischung durch Extraktion mit Lösungsmittel oder durch Filtration isoliert.

Falls das Produkt kristallin ist, kann das rohe Produkt durch Umkristallisieren gereinigt werden; falls das Produkt eine ölige Substanz ist, kann das rohe Produkt durch Destillation oder Isolation mittels Säulenchromatographie gereinigt werden.

Eine chemische Formel für die resultierende gereinigte Verbindung kann mittels einer Elementaranalyse, einem NMR-Spektrum und einem IR-Spektrum zugeteilt werden.

Die Natrium- und Kaliumsalze können durch Behandlung einer Verbindung der Formel (I) mit Natrium- oder Kaliumhydroxid in wässriger Lösung oder in einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, Methanol, Ethanol oder Dimethylformamid, hergestellt werden. Die Salze können durch Filtration oder durch Verdampfung der resultierenden Lösung isoliert werden.

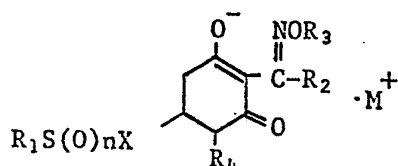
Die Calcium-, Barium-, Mangan-, Kupfer-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Silbersalze können aus dem Natriumsalze durch Behandlung mit einem zweckmäßigen anorganischen Salz, wie z. B. Calciumchlorid, Bariumchlorid, Kupfersulfat, Zinkchlorid, Nickelchlorid und Kobaltnitrat hergestellt werden.

Das Calciumsalz kann ebenfalls durch Behandlung einer Verbindung der Formel (I) mit Calciumhydroxid erhalten werden.

Einige erfindungsgemäße Metallsalze, welche mittels der oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden konnten, können eine chemische Veränderung oder Zersetzung bei einer hohen Temperatur erfahren; sie zeigen daher keinen klaren Schmelzpunkt. Wenn man die Infrarotadsorptionsspektroskopie auf die Verbindung der Formel I und das erhaltene Salz anwendet, wird die Bildung des Metallsalzes durch Verschiebung der Absorptionsbanden und einer Veränderung der Adsorptionsintensität bewiesen. Somit hat die Verbindung der Formel (I) eine Absorption, zurückzuführen auf die Carbonylgruppe, bei Wellenlängen von 1605 cm^{-1} und 1655 cm^{-1} , während das entsprechende Metallsalz Absorptionen bei längeren Wellenlängen zeigt.

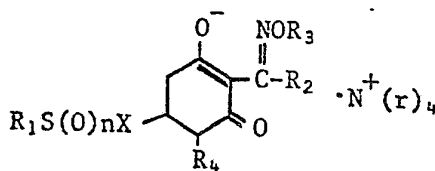
Überdies kann ein Anion, wie OH, gleichzeitig mit einem Metallatom von einigen der oben genannten Metallsalze koordiniert werden.

Die Struktur des Metallsalzes kann wie folgt dargestellt werden:



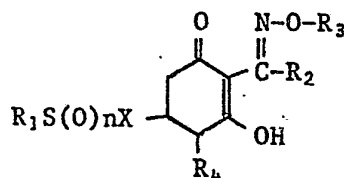
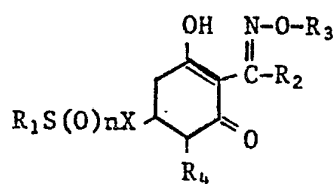
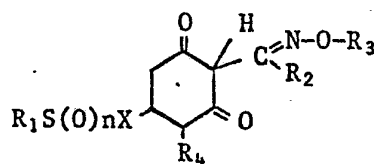
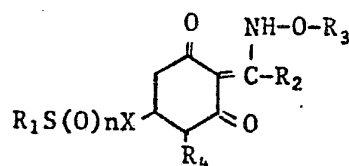
worin M^+ ein Metallion, wie Na^+ , $\frac{1}{2}\text{Ca}^{++}$ oder $\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$ bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Ammoniumsalze können in der gleichen Weise wie die Metallsalze dargestellt werden, nämlich

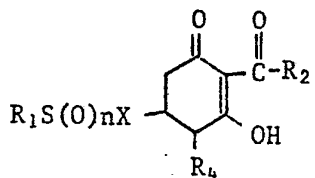
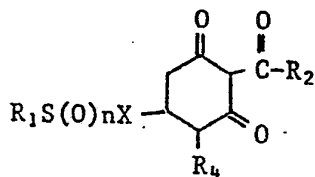
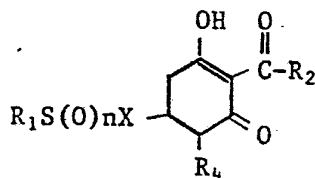


worin $\text{N}^+(\text{r})_4$ ein quaternäres Ammoniumion ist und r einen gleichen oder verschiedenen Substituenten, nämlich Alkyl oder Benzyl, bedeutet. Das Ammoniumsalz kann durch die Umsetzung der Verbindung der Formel (I) mit Ammoniumhydroxid, $\text{N}(\text{r})_4\text{OH}$ in der gleichen Weise, wie bei der Herstellung des Natriumsalzes erhalten werden.

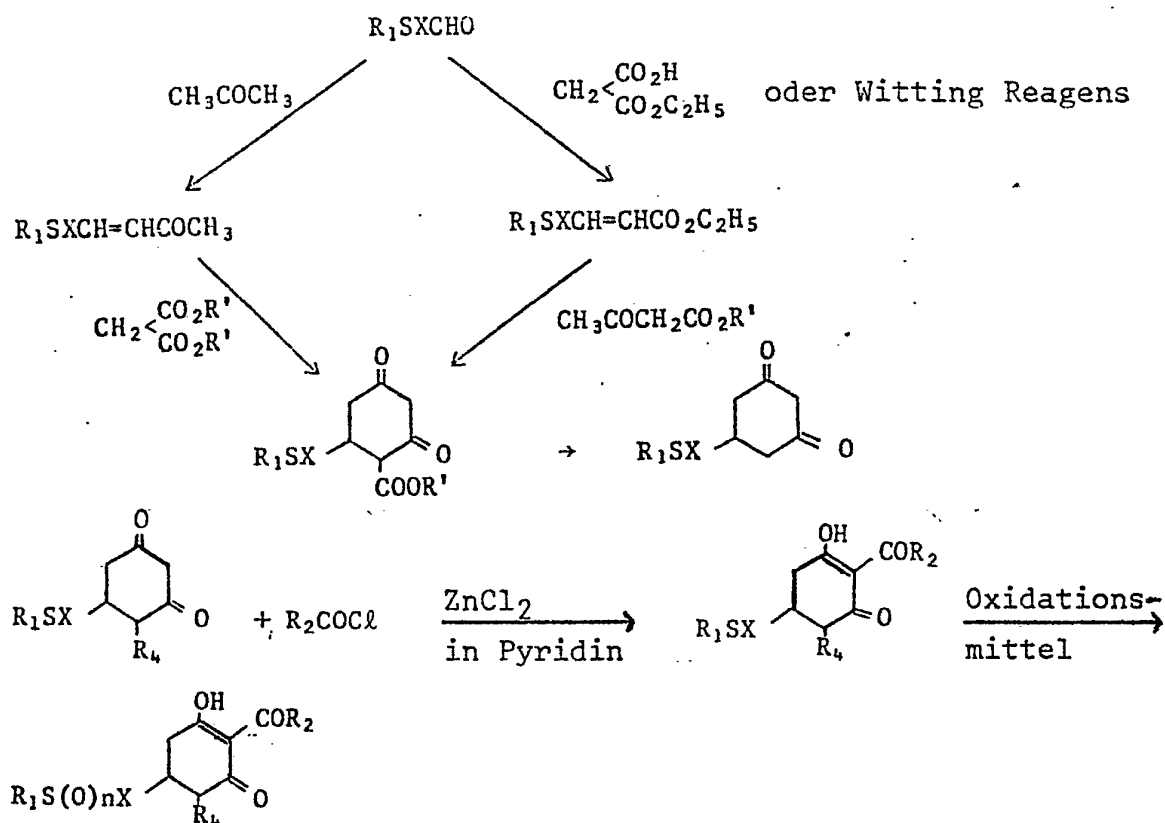
Man erwartet, dass die durch die Formel (I) dargestellten Verbindungen in den folgenden vier tautomeren Formen existieren:



Es wird in der gleichen Weise angenommen, dass die durch die Formel (I) dargestellten Verbindungen in den folgenden drei tautomeren Formen existieren:



Das Ausgangsmaterial der Formel (II) kann gemäss der folgenden Gleichung, worin R' für Niederalkyl steht, hergestellt werden:



Die folgenden Beispiele illustrieren die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen:

Beispiel 1

2-(1-Ethoxyaminobutyliden)-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 1)

5,7 g 2-Butyryl-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion wurde in 20 ml Ethanol aufgelöst; 1,4 g Ethoxyamin wurde dazu gegeben und die resultierende Lösung wurde bei Raumtemperatur während 5 Stunden gerührt. Nachdem die Reaktionslösung in eiskaltes Wasser gegossen und die Mischung mit Salzsäure angesäuert worden war, wurde die Mischung mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet; die Entfernung des Chloroforms durch Destillation unter reduziertem Druck ergab 4,5 g des gewünschten Produktes als farbloses, öliges Material. $n_D^{27,5}$ 1,5229

Beispiel 2

2-(1-Allyloxyaminobutyliden)-5-(2-ethylsulfinylpropyl)-cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 2)

6 g 2-Butyryl-5-(2-ethylsulfinylpropyl)-cyclohexan-1,3-dion wurden in 30 ml Ethanol aufgelöst. Zur Lösung wurden 1,6 g Allyloxyamin zugesetzt und die resultierende Lösung wurde bei Raumtemperatur während 15 Stunden gerührt. Nach dem Abschluss der Reaktion wurde die Reaktionslösung wie in Beispiel 1 behandelt, um 4,8 g der gewünschten Verbindungen als farbloses, öliges Material zu erhalten. $n_D^{25,5}$ 1,5343

Beispiel 3

2-(1-Allyloxyaminobutyliden)-5-(2-methylthioethyl)-cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 18)

35 2,6 g 2-Butyryl-5-(2-methylthioethyl)-cyclohexan-1,3-dion liess man mit 0,8 g Allyloxyamin bei Raumtemperatur während 10 Stunden in 20 ml Ethanol reagieren. Nach Abschluss der Reaktion wurde die resultierende Reaktionslösung wie in Beispiel 1 behandelt, um 3 g der gewünschten Verbindungen als farbloses, öliges Material zu erhalten. n_D^{27} 1,5402

Beispiel 4

45 2-(1-Ethoxyaminopropyliden)-5-[2-(4-chlorphenylthio)ethyl]cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 69)

1,6 g 2-Propionyl-5-[2-(4-chlorphenylthio)ethyl]-cyclohexan-1,3-dion liess man mit 0,8 g Ethoxyamin bei Raumtemperatur während 16 Stunden in 60 ml Methanol reagieren. Nach Abschluss der Reaktion wurde die resultierende Reaktionslösung wie in Beispiel 1 behandelt, um ein öliges Produkt zu erhalten. Die Reinigung des öligen Produktes mittels Säulenchromatographie ergab 1 g der gewünschten Verbindung als farbloses, öliges Material.

55 Smp. 42–43 °C.

Beispiel 5

60 2-(1-Ethoxyaminopropyliden)-5-[1-(p-tolylthio)isopropyl]-cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 75)

1,3 g 2-Propionyl-5-[1-(p-tolylthio)isopropyl]-cyclohexan-1,3-dion liess man mit 0,3 g Allyloxyamin bei Raumtemperatur während 15 Stunden in einer Mischung von 10 ml Benzol und 3 ml Ethanol reagieren. Nach Abschluss der Reaktion wurde die resultierende Reaktionslösung wie in Beispiel 1 behandelt, um 1 g der gewünschten Verbindung zu erhalten.

Smp. 77,5–79 °C.

Beispiel 6

Natriumsalz von 2-(1-Ethoxyaminopropyliden)-5-[2-(4-chlorphenylthio)ethyl]cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 93)

0,63 g Natriummethylat wurde in 50 ml Methanol aufgelöst und 4,5 g 2-(1-Ethoxyaminopropyliden)-5-[2-(4-chlorphenylthio)ethyl]cyclohexan-1,3-dion, welches in Beispiel 4 erhalten worden war, wurde dazugegeben. Die Entfernung des Ethanols aus der Mischung mittels Destillation unter reduziertem Druck ergab 4,7 g von leicht gelben Kristallen der gewünschten Verbindung.

Smp. 128–130 °C (Zers.)

Beispiel 7

Kupfersalz von 2-(1-Ethoxyaminopropyliden)-5-[2-(4-chlorphenylthio)ethyl]cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 95)

1,6 g des in Beispiel 6 erhaltenen Natriumsalzes wurde in 30 ml Wasser aufgelöst und 10 ml wässrige Lösung von 0,5 g Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde tropfenweise dazugegeben. Nachdem die Mischung bei Raumtemperatur während 30 Minuten gerührt worden war, wurden die ausgefallten Kristalle durch Filtration und Umkristallisation aus dem Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Wasser abgetrennt, um 1 g eines grünen Pulvers der gewünschten Verbindung zu erhalten.

Smp. 122 °C (Zers.)

Beispiel 8

Tetrabutylammoniumsalz-monohydrat von 2-(1-Ethoxyaminopropyliden)-5-[2-(4-chlorphenylthio)ethyl]cyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 96)

1,5 g 2-(1-Ethoxyaminopropyliden)-5-[2-(4-chlorphenylthio)ethyl]cyclohexan-1,3-dion, welches wie in Beispiel 4 erhalten worden war, wurde in 15 ml Methanol aufgelöst. Zur Lösung wurden 10 g 10%ige methanolische Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid zugegeben und dann wurde das Methanol durch Destillation unter reduziertem Druck entfernt. Das übrigbleibende ölige Produkt wurde in 50 ml Wasser aufgelöst, durch Aktivkohle entfärbt und mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach dem Trocknen der Dichlormethan-Lösung über wasserfreiem Magnesiumsulfat wurde das Dichlormethan unter reduziertem Druck wegdestilliert. Das übrigbleibende ölige Material liess man stehen, um Kristalle zu erhalten, welche aus Benzol-Ligroin umkristallisiert wurden; man erhielt eine Ausbeute von 1,6 g von weissen Kristallen der gewünschten Verbindung.

Smp. 80–82 °C.

Beispiel 9

2-(1-Allyloxyaminobutyliden)-5-(2-methylsulfonyl-ethyl)-4-methoxycarbonylcyclohexan-1,3-dion (Verbindung Nr. 100)

3,5 g 2-Butyryl-5-(2-methylsulfonyl-ethyl)-4-methoxycarbonylcyclohexan-1,3-dion liess man mit 0,9 g Allyloxyamin bei Raumtemperatur während 5 Stunden in 20 ml Ethanol reagieren. Nach Abschluss der Reaktion wurde die resultierende Reaktionslösung wie in Beispiel 1 behandelt, um 3,1 g von weissen Kristallen der gewünschten Verbindung zu erhalten.

Smp. 96,5 °C.

Zusätzlich zu den oben genannten Verbindungen sind einige typische erfindungsgemässe Verbindungen in Tabelle I zusammengestellt:

Tabelle I

Verbindung Nr.	$\text{R}_1\text{S(O)}_n\text{X}-$	R_2	R_3	R_4	Salt	Physikalische Konstante (Smp.) °C
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2-\text{CH}_3$	C_3H^n_7	C_2H_5	H	—	$n_D^{27,5}$ 1,5229
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2-\text{CH}_3$	C_3H^n_7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	—	$n_D^{27,5}$ 1,5343
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	C_3H^n_7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	—	n_D^{30} 1,5266
4	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	C_3H^n_7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	—	[80–82]
5	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	C_3H^n_7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	—	n_D^{30} 1,5232
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}-\text{CH}_3$	C_3H^n_7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	—	n_D^{29} 1,5291
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}-\text{C}_2\text{H}_5$	C_3H^n_7	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	H	—	n_D^{30} 1,5337
8	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SCHCH}_2-\text{CH}_3$	C_3H^n_7	C_2H_5	H	—	n_D^{30} 1,5135

Tabelle 1 (Fortsetzung)

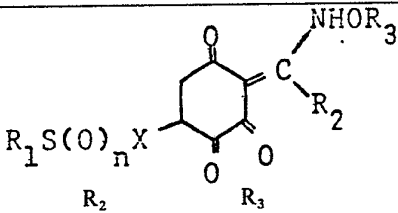
Verbindung Nr.	$R_1S(O)_nX-$	R_2		R_4	Salt	Physikalische Konstante (Smp.) °C
9	$n-C_3H_7SCHCH_2-$ CH_3	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{30} 1,5280$
10	$n-C_3H_7SO_2CHCH_2-$ CH_3	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{30} 1,5205$
11	CH_3SCHCH_2- CH_3	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{30} 1,5352$
12	CH_3SCH- CH_3	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{29} 1,5397$
13	$C_2H_5SCH_2-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{30} 1,5376$
14	$C_2H_5SO_2CH_2-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[62–64]
15	 $SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	²⁵ $CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{30} 1,5738$
16	 SC_2H_4-	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[57–58]
17	CH_3SCHCH_2- CH_3	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	Na	
18	$CH_3SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{27} 1,5402$
19	$C_2H_5SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{20} 1,5380$
20	$C_2H_5SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{20} 1,5322$
21	 $C_2H_5SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[37–40]
22	$C_2H_5SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[52–54]
23	$C_2H_5SC_2H_4-$	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{26} 1,5400$
24	 $C_2H_5SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{26} 1,5329$
25	$CH_2SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[54–56]
26	 $C_2H_5SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	Ca	[85–90]
27	$i-C_3H_7SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{25} 1,5310$
28	$i-C_3H_7SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{27} 1,5259$
29	 $i-C_3H_7SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{27} 1,5340$
30	$i-C_3H_7SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[76–78]
31	$CH_3SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{27} 1,5339$
32	$CH_3SC_2H_4-$	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{27} 1,5488$
33	$CH_3SC_2H_4-$	C_2H_5	C_2H_5	H	—	$n_D^{27} 1,5414$
34	$C_2H_5SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	[84–85]
35	 $CH_3SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{25} 1,5420$
36	$n-C_3H_7SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{25} 1,5305$
37	$n-C_3H_7SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{25} 1,5260$
38	 $n-C_3H_7SC_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{23} 1,5350$
39	$n-C_3H_7SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[70–72]
40	$CH_3SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	Na	[198–199] Zers.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	$R_1S(O)_nX-$	R_2	R_3	R_4	Salt	Physikalische Konstante (Smp.) °C
41	$CH_3SO_2C_2H_4-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	[87–88]
42	$CH_3SC_2H_4-$	CH_3	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{30} 1,5513$
43	$CH_3SO_2C_2H_4-$	CH_3	$CH_2CH=CH_2$	H	—	[84–85]
44	SC_2H_4-	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{230} 1,5813$
45	$CH_3SO_2C_2H_4-$	C_2H_5	C_2H_5	H	—	[136–138]
46	$C_2H_5SCHCH_2-$ CH_3	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{30,5} 1,5347$
47	$C_2H_5SCHCH_2-$ CH_3	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	Na	
48	$CH_3SC(CH_3)_2-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{22,5} 1,5424$
49	$C_2H_5SC(CH_3)_2-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{24,5} 1,5380$
50	$C_2H_5SCHCH_2-$ CH_3	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{33} 1,5305$
51	SCH_2-	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{31} 1,5794$
52	$C_2H_5SC(CH_3)_2-$	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{24,5} 1,5452$
53	$CH_3SC(CH_3)_2-$	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{25,2} 1,5478$
54	SC_2H_4-	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{24} 1,5700$
55	$SO_2C_2H_4-$	C_2H_5	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{23} 1,5659$
56	CH_3SCHCH_2- CH_3	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{23} 1,5313$
57	$n-C_3H_7SC_2H_4-$	C_2H_5	C_2H_5	H	—	$n_D^{21} 1,5339$
58	SCH_2-	C_2H_5	C_2H_5	H	—	$n_D^{25} 1,5820$
59	$i-C_3H_7SCH_2-$	$C_3H^a_7$	$CH_2CH=CH_2$	H	—	$n_D^{20} 1,5336$
60	$CH_3SC(CH_3)_2-$	$C_3H^a_7$	C_2H_5	H	—	$n_D^{27} 1,5355$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

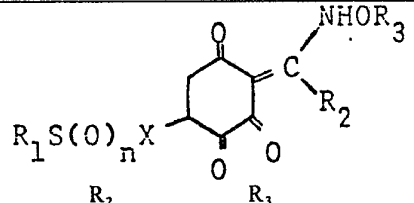
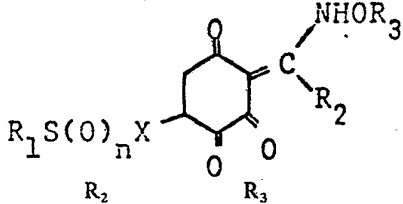
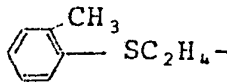
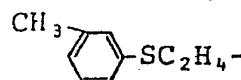
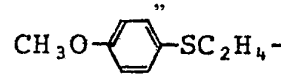
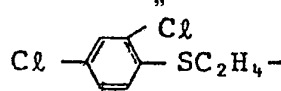
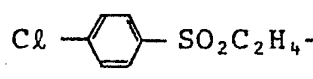
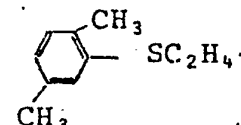
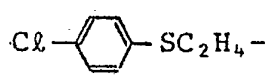
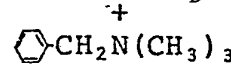
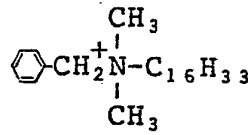
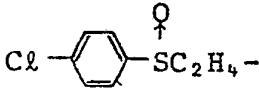
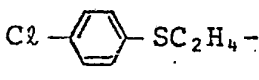
Verbindung Nr.		Physikalische Konstante (Smp.) °C
	$R_1S(O)_nX-$ R_2 R_3 R_4 Salt	
61	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{SC}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_2H_5 C_2H_5 H —	$n_D^{27} 1,5415$
62	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{SCHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_2H_5 C_2H_5 H —	$n_D^{28} 1,5365$
63	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_3H^n_7 C_2H_5 H Na	[133–134] Zers.
64	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_3H^n_7 C_2H_5 H Cu	[137–138] Zers.
65	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_3H^n_7 C_2H_5 H Ca	[181–182] Zers.
66	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_3H^n_7 C_2H_5 H Ni	[175–176] Zers.
67	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{SCHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_3H^n_7 C_2H_5 H Fe	[137–138] Zers.
68	$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SCH}_2\text{CH}_2 -$ C_3H^n_7 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	$n_D^{31} 1,5828$
69	„ C_2H_5 C_2H_5 H —	[42–43]
70	„ C_2H_5 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	$n_D^{31} 1,5848$
71	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SC}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_2H_5 C_2H_5 H —	[69–71]
72	„ C_2H_5 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	[50–53]
73	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S}-\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_2H_5 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	$n_D^{25} 1,5810$
74	„ C_2H_5 C_2H_5 H —	$n_D^{25} 1,5785$
75	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SC}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ C_2H_5 C_2H_5 H —	[77,5–79]
76	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_4 -$ C_3H^n_7 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	$n_D^{27} 1,5700$
77	„ C_2H_5 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	$n_D^{27} 1,5760$
78	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SC}_2\text{H}_4 -$ C_2H_5 C_2H_5 H —	$n_D^{22} 1,5774$
79	„ C_2H_5 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	$n_D^{22} 1,5798$
80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{SC}_2\text{H}_4 - \end{array}$ C_2H_5 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ H —	$n_D^{22} 1,5790$

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung Nr.		Physikalische Konstante (Smp.) °C
	$R_1S(O)_nX-$ R_2 R_3	R_4 Salt
81	 SC_2H_4- C_2H_5 C_2H_5	H — n_D^{23} 1,5734
82	 SC_2H_4- C_2H_5 $CH_2CH=CH_2$	H — n_D^{23} 1,5781
83	„ C_2H_5 C_2H_5	H — n_D^{22} 1,5722
84	 SC_2H_4- C_2H_5 C_2H_5	H — n_D^{23} 1,5790
85	„ C_2H_5 $CH_2CH=CH_2$	H — n_D^{23} 1,5811
86	 SC_2H_4- C_2H_5 C_2H_5	H — [69–70]
87	 $SO_2C_2H_4-$ C_2H_5 C_2H_5	H — [96–97]
88	 SC_2H_4- C_2H_5 $CH_2CH=CH_2$	H — n_D^{18} 1,5811
89	„ C_2H_5 C_2H_5	H — $n_D^{31,5}$ 1,5732
90	 SC_2H_4- C_2H_5 C_2H_5	H 
91	„ C_2H_5 C_2H_5	H 
92	 SC_2H_4- C_2H_5 C_2H_5	H — [93–95]
93	 SC_2H_4- C_2H_5 C_2H_5	H Na [128–130] Zers.
94	„ C_2H_5 C_2H_5	Ca [172–173] Zers.
95	„ C_2H_5 C_2H_5	Cu [122] dec.
96	„ C_2H_5 C_2H_5	H $N(C_4H_9)_4 \cdot H_2O$ [80–82]
97	„ CH_3 C_2H_5	H — [48–50]
98	$C_2H_5SC_2H_4-$ C_3H^7 $CH_2CH=CH_2$	$COOC_2H_5$ — n_D^{24} 1,5268
99	$C_2H_5SC_2H_4-$ C_3H^7 $CH_2CH=CH_2$	$COOCH_2$ — $n_D^{26,5}$ 1,5324
100	$CH_3SO_2C_2H_4-$ C_3H^7 $CH_2CH=CH_2$	$COOCH_2$ — [96,5]

Wie bereits vorstehend erwähnt, besitzen die erfindungsgemässen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität. Die Verbindungen können direkt auf den Boden als Behandlung nach dem Sichtbarwerden oder auf das Pflanzenlaubwerk als Behandlung nach dem Hervortreten angewendet werden oder sie können innig mit dem Boden vermischt werden. Die bevorzugte Behandlung ist nach dem Hervortreten des Pflanzenlaubwerkes; die Verbindungen lassen sich in Mengen von 10 g oder mehr pro 10 Ar (Are) auf den Boden oder das Pflanzenlaubwerk anwenden.

Eine herbizide Zusammensetzung, welche eine erfindungsgemässe Verbindung als ihre aktive Komponente aufweist, kann durch Vermischen mit geeigneten Trägern in eine bei Agrikulturchemikalien allgemein verwendete Form formuliert werden, die genannten Träger sind beispielsweise benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate und granulare Formulierungen, wasserlösliche Pulver und Aerosole. Als feste Träger können Bentonit, Diatomeenerde, Apatit, Gips, Talk, Pyrophyllit, Vermikulit und Ton verwendet werden. Als flüssige Träger können Kerosin, Mineralöl, Petroleum,

Lösungsmittel-Naphtha, Benzol, Xylol, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Alkohol und Aceton verwendet werden. Ein oberflächenaktives Mittel kann ebenfalls dazugegeben werden, um eine homogene und stabile Formulierung zu ergeben.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können ebenfalls in einer Mischung mit anderen Chemikalien angewandt werden, welche in der Ackerbau- und Gartenbaubewirtschaftung gebraucht werden und mit solchen Verbindungen verträglich sind. Solche Chemikalien können (sind jedoch nicht darauf beschränkt) die Klassen von Chemikalien sein, welche allgemein als Pflanzennährstoffe, Düngemittel, Insektizide, Akarizide, Fungizide, Herbizide und Nematozide bekannt sind.

Bei der Zumischung der Verbindung mit bekannten Herbiziden ist die Verwendung von Triazinderivaten, wie Simazin, Propazin und Prometryn; Carbamat-Derivaten, wie Phenmedipham; Harnstoffderivaten, wie Metabenzthiazuron und Linuron, sowie heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrazon und Lenacil empfohlen.

Die Konzentration der aktiven Komponente in einer herbiziden Zusammensetzung dieser Erfindung kann gemäss der Beschaffenheit der Formulierung variieren; die Konzentration liegt beispielsweise im Bereich 5–80 Gew.-%, vorzugsweise 10–60 Gew.-% in benetzbaren Pulvern; 5–70 Gew.-%, vorzugsweise 20–60 Gew.-% in emulgierbaren Konzentraten; sowie 0,5–30 Gew.-%, vorzugsweise 1–10 Gew.-% in granularen Formulierungen.

Ein somit hergestelltes benetzbares Pulver oder emulgierbares Konzentrat kann mit Wasser bis zu einer spezifizierten Konzentration verdünnt und als eine wässrige Suspension oder eine flüssige Emulsion zur Behandlung von Böden oder des Pflanzenlaubwerkes verwendet werden. Überdies kann eine körnige Formulierung direkt für die Behandlung des Bodens oder des Laubwerkes verwendet werden.

Nichteinschränkende Beispiele von herbiziden Zusammensetzungen gemäss der Erfindung sind die folgenden:

Beispiel 10 Benetzbares Pulver

	Gewichtsteile
Verbindung Nr. 1	30
Weisse Kohle	30
Diatomeenerde	32
Natriumalkylsulfat	8

Diese werden homogen vermischt und zu feinen Teilchen zerkleinert, um ein benetzbares Pulver mit einem Gehalt an 30% an aktiver Komponente zu erzeugen. Bei der Verwendung wird es bis zu einer gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt und als Suspension gesprüht.

Beispiel 11 Emulgierbare Konzentrate

	Gewichtsteile
Verbindung Nr. 25	40
Xylol	35
Dimethylformamid	15
Polyoxyethylenphenylether	10

Sie werden zusammengemischt, um ein emulgierbares Konzentrat mit einem Gehalt von 40% an aktiver Komponente zu erzeugen. Beim Gebrauch wird sie bis zu einer gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt und als Emulsion gesprüht.

Beispiel 12 Granulare Formulierung

	Gewichtsteile
5 Verbindung Nr. 69	7
Talk	38
Bentonit	10
Ton	38
Natriumalkylsulfat	7

Diese werden homogen vermischt und zu feinen Teilchen zerkleinert. Die feinen Teilchen werden zu Körnchen gemacht, wobei jedes einen Durchmesser im Bereich von 0,5–1,0 mm hat, um eine körnige Formulierung mit einem Gehalt von 7% an aktiver Komponente zu erzeugen. Beim Gebrauch wird diese direkt angewandt.

Die herbiziden Effekte der erfindungsgemässen Verbindungen werden durch die folgenden Tests illustriert:

Test 1

Samen von Krabbengras (*digitaria sanguinalis*), Wildhafer (*Avena fatua*), Schafs-Viertel (*lamb's-quarters*) und graublauem Amaranth (*liuid amaranth*) wurden in jedem Topf gepflanzt, welcher einen Oberflächenbereich von 100 cm² hatte. Als die Pflanzen bis zum 2–5 Blattstadium gewachsen waren, wurde eine wässrige Suspension, welche durch Verdünnen eines emulgierbaren Konzentrates mit Wasser bis zu einer spezifizierten Konzentration hergestellt worden war, auf das Laubwerk der Testpflanzen gesprüht; die Töpfe wurden in einem Gewächshaus gehalten. 14 Tage nach dem Sprühen wurde das Ausmass der Schädigung einer jeden Pflanze beobachtet und auf einer Skala mit den Werten von 0–10 ausgewertet, wobei diese die folgenden Bedeutungen haben:

0: keine Wirkung

10: Pflanze vollständig zerstört.

Die Verbindungen hatten keine Wirkung bei Schafs-Vierteln (*lamb's-quarters*) und graublauem Amaranth (*liuid amaranth*), d.h. das Ausmass der Beschädigung war Null.

Die Resultate sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Verbindung Nr.	Anwendungsmass (g/10 Ar)			
	50	25	50	25
	Krabbengras	Wildhafer	Krabbengras	Wildhafer
1	10	10	10	10
2	10	10	8	9
4	10	10	10	10
5	10	10	8	9
6	10	10	9	9
9	10	10	9	7
10	9	10	7	9
11	10	10	10	10
12	10	10	10	10
13	10	7	10	3
15	10	10	10	10
16	10	10	10	10
18	10	10	9	9
19	10	10	10	10
20	10	10	10	10
21	10	10	9	5
22	10	10	10	10
23	10	10	10	10
24	10	10	9	9
25	10	10	10	10

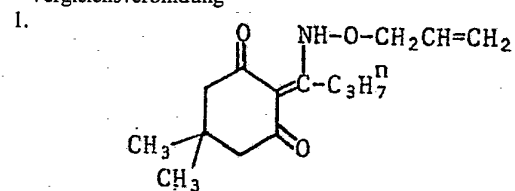
Verbindung Nr.	Anwendungsmass (g/10 Ar)			
	50		25	
	Krabbengras	Wildhafer	Krabbengras	Wildhafer
26	10	10	9	8
27	10	10	10	10
28	10	10	10	10
29	10	10	10	10
30	10	10	10	10
31	10	10	8	8
32	10	10	10	10
34	10	10	10	10
35	10	10	10	10
36	10	10	10	10
37	10	10	10	10
38	10	10	10	10
39	10	10	10	10
40	10	10	10	10
43	10	9	8	4
44	10	10	10	10
46	10	10	10	10
47	10	10	10	10
48	10	10	10	10
49	10	10	10	10
50	10	10	10	10
53	10	10	10	10
55	10	10	9	5
56	10	10	10	10
57	10	10	10	10
60	10	10	10	10
61	10	10	10	10
68	10	10	4	10
69	10	10	10	10
70	10	10	10	10
73	10	10	8	10
74	10	10	9	10
77	9	10	5	10
79	10	10	10	10
80	10	10	9	10
81	10	10	10	10
82	10	9	8	4
83	10	9	9	4
84	10	10	10	10

Verbindung Nr.	Anwendungsmass (g. 10 Ar)			
	50		25	
	Krabbengras	Wildhafer	Krabbengras	Wildhafer
5 85	10	10	9	10
86	10	10	9	10
87	10	10	9	10
88	10	10	9	10
89	10	10	10	10
10 90	10	10	7	3
92	10	10	10	10
93	10	10	10	10
94	10	10	10	10
95	10	10	9	10
15 96	10	10	10	10
97	10	10	10	10
98	10	10	6	9

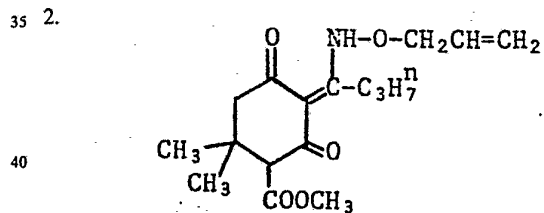
Vergleichs-
verbindung*

20 1	10	8	4	2
2	10	9	5	4

25 * Vergleichsverbindung



US-Patent Nr. 3 950 420



US-Patent Nr. 4 011 256