

⑬



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 650 778 A5

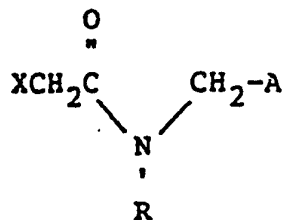
⑤① Int. Cl.4: C 07 D 247/00
C 07 D 249/02
C 07 D 257/04
A 01 N 43/00

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer:	7661/81	㉗ Inhaber:	Monsanto Company, St. Louis/MO (US)
㉑ Anmeldungsdatum:	30.11.1981		
㉓ Priorität(en):	01.12.1980 US 211609	㉘ Erfinder:	Chupp, John Paul, Kirkwood/MO (US)
㉔ Patent erteilt:	15.08.1985		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	15.08.1985	㉙ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ 2-Halogenacetamid-Herbizide.

⑤⑦ Die neuen 2-Haloacetamide entsprechen der Formel



in der X ein Chlor-, Brom oder Iodatome ist,

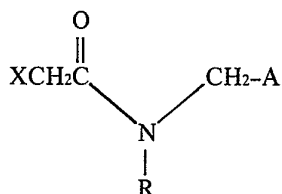
R ein azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest mit bis zu 8 C-Atomen, ein C₅-C₇-1-Cycloalken-1-yl-Rest oder einer der genannten Reste ist, der mit einem oder mehreren C₁-C₄ Alkylresten substituiert ist und

A ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Triazolyl- oder Tetrazolyl-Rest ist.

Die Verbindungen sind nützliche Herbizide, die sowohl bei der Vorauf- als auch bei der Nachaufbehandlung wirksam sind.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindungen der Formel



in der X ein Chlor-, Brom- oder Iodatome ist, R ein azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest mit bis zu 8 C-Atomen, ein C₅-C₇-1-Cycloalken-1-yl-Rest oder einer der genannten Reste ist, der mit einem oder mehreren C₁-C₄ Alkylresten substituiert ist und

A ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Triazolyl- oder Tetrazolyl-Rest ist.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, bei denen R ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest ist.

3. Verbindungen nach Anspruch 2, bei denen A ein Pyrazolylrest ist.

4. Verbindung nach Anspruch 3, nämlich N-(1,2-Dimethyl-1-propen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.

5. Verbindung nach Anspruch 3, nämlich N-[2-Methyl-1-(1-methylethyl)-1-propen-1-yl]-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.

6. Verbindungen nach Anspruch 1, in denen R ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter C₅-C₇-1-Cycloalken-1-yl-Rest ist.

7. Verbindungen nach Anspruch 6, in denen A ein Pyrazolyl-Rest ist.

8. Verbindung nach Anspruch 7, nämlich N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.

9. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie N-(2,5-Dimethyl-1-cyclopenten-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

10. Verbindungen nach Anspruch 6, in denen A ein Triazolyl-Rest ist.

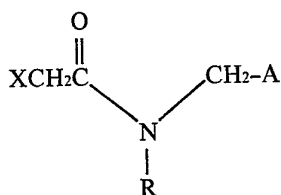
11. Verbindung nach Anspruch 10, nämlich N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.

12. Verbindungen nach Anspruch 6, in denen A ein Imidazolyl-Rest ist.

13. Verbindung nach Anspruch 12, nämlich N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.

14. Verbindungen nach Anspruch 6, in denen A ein Tetrazolyl-Rest ist.

15. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Adjuvans und eine herbizid wirkende Menge einer Verbindung gemäss der Formel



in der X ein Chlor-, Brom- oder Iodatome ist, R ein azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest mit bis zu 8 C-Atomen, ein C₅-C₇-1-Cycloalken-1-yl-Rest oder einer der genannten

Reste ist, der mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkylresten substituiert ist, und

A ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Triazolyl- oder Tetrazolyl-Rest ist, enthält.

16. Zusammensetzungen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung R ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest ist.

17. Zusammensetzungen nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verbindung A ein Pyrazolyl-Rest ist.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(1,2-Dimethyl-1-propen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-[2-Methyl-1-(1-methylethyl)-1-propen-1-yl]-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

20. Zusammensetzungen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen R ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter C₅-C₇-1-Cycloalken-1-yl-Rest ist.

21. Zusammensetzungen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Pyrazolyl-Rest ist.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,5-Dimethyl-1-cyclopenten-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

24. Zusammensetzungen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Triazolyl-Rest ist.

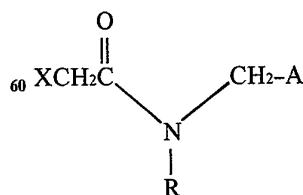
25. Zusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

26. Zusammensetzungen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Imidazolyl-Rest ist.

27. Zusammensetzung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

28. Zusammensetzungen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Tetrazolyl-Rest ist.

29. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Feldfrüchten, dadurch gekennzeichnet, dass an den Ort des Unkrautbefalls eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel



in der X ein Chlor-, Brom- oder Iodatome ist, R ein azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest mit bis zu 8 C-Atomen, ein C₅-C₇-1-Cycloalken-1-yl-Rest oder einer der genannten

Reste ist, der mit einem oder mehreren C₁-C₄ Alkylresten substituiert ist und

A ein unsubstituierter oder C₁-C₄ alkylsubstituierter Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Triazolyl- oder Tetrazolyl-Rest ist, zugeführt wird.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen R ein unsubstituierter oder C₁-4-alkylsubstituierter azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest ist.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Pyrazolyl-Rest ist.

32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(1,2-Dimethyl-1-propen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

33. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-[2-Methyl-1-(1-methylethyl)-1-propen-1-yl]-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

34. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen R ein unsubstituierter oder C₁-4-alkylsubstituierter C₅-7-1-Cycloalken-1-yl-Rest ist.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Pyrazolyl-Rest ist.

36. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

37. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,5-Dimethyl-1-cyclopenten-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

38. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Triazolyl-Rest ist.

39. Verfahren nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

40. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Imidazolyl-Rest ist.

41. Verfahren nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid ist.

42. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen A ein Tetrazolyl-Rest ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Halogenacetamide und deren Verwendung in der Landwirtschaft, z.B. als Herbizide.

Es ist bekannt, dass verschiedene 2-Halogenacetamide oder kurz «2-Haloacetamide» als Herbizide verwendet werden, entweder allein, oder in Kombination mit anderen Herbiziden.

Unter den bekannten herbizid wirkenden Verbindungen des Standes der Technik gibt es 2-Haloacetamide, die in variierenden Anordnungen und Kombinationen am Stickstoffatom Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkoxy-, Halogen-, Halogenalkyl-, Aryl-, Aralkyl-, N-, O- und/oder S-haltige heterozyklische Reste und andere Gruppen aufweisen, die alle jeweils noch mit anderen Resten weiter substituiert sein können.

Beispiele für Verbindungen des Standes der Technik, die für die vorliegende Erfindung von Bedeutung sind, sind solche, die am Stickstoffatom des Acetamids Azolylmethylreste als Substituenten tragen; derartige Verbindungen machen es jedoch erforderlich, dass am Stickstoffatom ausserdem noch aromatische Gruppen als Substituenten vorliegen. Beispiele für derartige N-azolylmethyl-substituierte 2-Haloacetanilid-Verbindungen sind die, die in den deut-

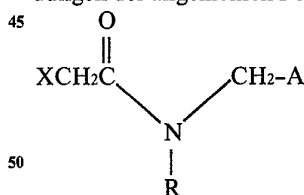
schen Patentanmeldungen P 2 704 281, 2 648 008 und 2 744 396 offenbart sind. Andere im Stand der Technik offenbarte Verbindungen weisen am Stickstoffatom 1-Cycloalken-1-yl-Gruppen auf, wobei derartige Verbindungen jedoch 5 erfordern, dass weitere nicht heterozyklische Reste am Stickstoffatom gebunden sind (vgl. US-PS 3 574 746 und 3 586 496). Zum relevanten Stand der Technik gehören ferner 2-Haloacetamide, die am Stickstoffatom 1-Alken-1-yl-Reste aufweisen, wobei es bei diesen Verbindungen jedoch erforderlich ist, dass auch Alkoxyethyl-, Alkoxypropyl-, Alkyl- oder Alkenylreste am Stickstoff gebunden sind (vgl. südafrikanisches Patent 753 918).

Nach Kenntnis der Erfinder sind die der vorliegenden Erfindung wahrscheinlich am nächsten kommenden Verbindungen 2-Haloacetamide, die am Stickstoffatom des Acetamids gleichzeitig 1-Cycloalken-1-yl oder azyklische 1-Alken-1-yl-Reste sowie einen stickstoffhaltigen heterozyklischen Rest aufweisen. So sind in der US-PS 4 155 744 des Anmelders der vorliegenden Erfindung 2-Haloacetamide 20 offenbart, die 1-Cycloalken-1-yl- und N-heterozyklische Reste enthalten. Die 2-Haloacetamide, die die azyklischen 1-Alken-1-yl-Reste und die N-heterozyklischen Reste enthalten erfordern es, dass dann, wenn am Stickstoffatom ein heterozyklischer Rest gebunden ist, der 1-Alken-1-yl-Rest 25 eine andere Substitution als Wasserstoff, Alkyl- oder Alkenyl-Reste aufweist. In der genannten US-PS 4 155 744 muss immer wenn ein 2-Haloacetamid einen stickstoffhaltigen heterozyklischen Rest enthält, das Stickstoffatom mit dem Nicht-Ring Substituenten Wasserstoff, einem C₅-7-Cycloalken-1-yl- oder Cycloalkadienyl-Rest oder einem gesättigten oder ungesättigten heterozyklischen Rest substituiert sein.

Es ist daher festzustellen, dass die am nächsten kommenden 2-Haloacetamide des Standes der Technik ausserhalb des Offenbarungsbereiches der neuen 2-Haloacetamide der vorliegenden Erfindung liegen, wie sie detaillierter weiter unten beschrieben sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen, die als Herbizide wirken, herbizid wirkende Zusammensetzungen, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten und ein Verfahren zur Verwendung dieser Zusammensetzung zur Bekämpfung von Unkraut in verschiedenen Feldfrüchten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen umfassen Verbindungen der allgemeinen Formel



in der X ein Chlor-, Brom- oder Jodatom ist, R ein azyklischer 1-Alken-1-yl-Rest mit bis zu 12, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, ein C₅-7-1-Cycloalken-1-yl-Rest oder 55 einer der eben genannten Reste ist, der mit einem oder mehreren C₁-4-Alkyl-Resten substituiert ist, und

A ein unsubstituierter oder C₁-4-alkyl-substituierter Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Triazolyl- oder Tetrazolyl-Rest ist.

Bevorzugte Typen von Verbindungen gemäss der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die unter die oben genannte Formel fallen, wenn in dieser A ein Pyrazolyl-, Triazolyl- oder Imidazolyl-Rest ist, der an die Methylengruppe über ein Stickstoffatom gebunden ist, ganz besonders bevorzugt ein Pyrazol-1-yl-Rest, und wenn R ein 65 1-Cyclohexen-1-yl-Rest ist, wobei jeder der genannten Reste mit einem C₁-4-Alkyl-Rest substituiert sein kann. Einzelne bevorzugte Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind die folgenden:

N-[2-Methyl-1-(1-methylethyl)-1-propen-1-yl]-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.
 N-(1,2-Dimethyl-1-propen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.
 N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.
 N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.
 N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.
 N-(2,5-Dimethyl-1-cyclopenten-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid.

Weitere erfindungsgemässe Verbindungen sind weiter unten beschrieben.

Die Nützlichkeit der erfindungsgemässen herbiziden Zusammensetzungen wird in den Tabellen II und III weiter unten nachgewiesen.

Die neuen 2-Haloacetamide gemäss dieser Erfindung können geeigneterweise dadurch hergestellt werden, dass die geeignete heterozyklische Azol-Verbindung mit dem entsprechenden N-Halomethyl-N-(1-alken-1-yl)- oder -(1-cycloalken-1-yl)-2-chloracetamid umgesetzt wird, um den Ersatz des Halogens an der Halomethyl-Gruppe durch den geeigneten Azolyl-Rest zu bewirken. Die als Ausgangsverbindungen verwendeten N-Halomethyl-2-haloacetamide können nach einem neuen Verfahren hergestellt werden, das die Umsetzung von konzentriertem Halogenwasserstoff mit dem entsprechenden N-(Alkoxymethyl)-2-haloacetamid umfasst, wodurch die Alkoxyeinheit durch ein Halogenatom ersetzt wird. Die genannten N-Alkoxymethylamide können geeigneterweise durch das N-Alkylierungs-Verfahren hergestellt werden, wie es in der US-PS 4 258 196 vom 24. März 1981 beschrieben ist. Nachfolgend wird die Herstellung einiger bevorzugter erfindungsgemässer Verbindungen anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von einer der neuen erfindungsgemässen Verbindungen. Unter (a) wird die Herstellung des N-(Alkoxymethyl)-2-haloacetamids beschrieben, das zur Herstellung des entsprechenden N-Halomethyl-2-haloacetamids eingesetzt wird; unter (b) wird die Umsetzung des unter (a) hergestellten Amids mit Halogenwasserstoff unter Erzeugung der genannten N-Halomethyl-Verbindung beschrieben, und unter (c) wird die Umsetzung dieses N-Halomethyl-amids mit der geeigneten Azol-Verbindung beschrieben, wobei die erfindungsgemässe Verbindung erhalten wird.

(a) In diesem Absatz wird beschrieben, wie zur Erzeugung des Anions des gewünschten sekundären 2-Haloacetamids und zur Alkylierung dieses Anions ein Mehrphasensystem verwendet wird, wobei vorzugsweise in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators gearbeitet wird, um das gewünschte entsprechende tertiäre 2-Haloacetamid zu erzeugen.

Eine Mischung von 400 g eines sekundären Amids, genauer N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-chloracetamid vom Schmelzpunkt 114–115°C in 760 ml Methylenchlorid und 300 ml Chlormethylmethyläther wurden mit 2 g Benzyl-triethyl-ammoniumbromid gemischt. Die Mischung wurde auf 10°C abgekühlt, wonach sie in einem feinen Strahl innerhalb von 0,5 Std. zu einer heftig gerührten Mischung von 1100 ml 50%igem Natriumhydroxid, 300 ml Methylenchlorid und 9 g Benzyl-triethyl-ammoniumbromid gegeben wurde, die sich in einem 5-Liter-4-Hals-Rundkolben befanden. Um die Temperatur unterhalb von 25°C zu halten, war eine äussere Kühlung mit einem Eis/Acetonbad erforder-

lich. Die Mischung wurde eine weitere Stunde gerührt. GLC zeigte, dass sich zu 78% das tertiäre Amid gebildet hatte, und zu 22% das entsprechende O-alkylierte Nebenprodukt, O-(Methoxymethyl)-N-(2,6-dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-chloracetimidat. Die Reaktionsmischung wurde aufgetrennt, und die organische Schicht einfach mit 5%iger HCl-Lösung gewaschen, um das Imidat in das sekundäre Amid, d.h. die Ausgangsverbindung, umzuwandeln. Zu der gewaschenen Mischung in Methylenchlorid wurden eine zusätzliche Menge von 120 ml Chlormethylmethyläther sowie 5,0 g des quaternären Ammonium-Phasentransferkatalysators, und danach 350 ml 50% NaOH unter Rühren zugegeben. Nach der Trennung der Schichten und einer zusätzlichen Wäsche mit Wasser wurde das Produkt durch Ton gefiltert; das Methylenchlorid-Lösungsmittel wurde verdampft, und der Rückstand auf 85°C (0,55 mm Hg) erhitzt, dann durch Ton gefiltert, um das Produkt zu reinigen. Das Produkt wurde in etwa 99%iger Ausbeute wiedergewonnen und wies einen Siedepunkt von 127°C (0,15 mm Hg) auf.

Analyse für $C_{12}H_{20}ClNO_2$ %:

Ber.: C 58,65; H 8,20; N 5,70;
 Gef.: C 58,48; H 8,22; N 5,62.

Das Produkt wurde als N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(methoxymethyl)-2-chloracetamid identifiziert. Das oben genannte Verfahren kann ohne die Bildung des Imidats durchgeführt werden, wodurch die säurekatalysierte Wiederherstellung des sekundären Amids vermieden werden kann, wenn geringere Mengen, d.h. bis zu 50 g des sekundären Amids verwendet werden, die Katalysator-Konzentration bis zu 20–50% der Menge des verwendeten sekundären Amids gesteigert wird, und die Base NaOH auf einmal zugegeben wird.

Der Strukturbeweis für die erhaltenen Produkte in diesem und den folgenden Beispielen geschah durch Massenspektroskopie, Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, kernmagnetische Resonanz und/oder die Elementaranalyse.

(b) 1,0 g des oben unter (a) hergestellten Produkts wurde in 10 ml CCl_4 gegeben und zwei Stunden mit 10 ml einer 37% HCl gerührt. Nachdem die Reaktion komplett war, was durch NMR-Spektren nachgewiesen wurde, wurden die erhaltenen Schichten getrennt, 5 ml frische HCl zugesetzt und die Mischung eine Stunde gerührt. Nach der Trennung der Schichten wurde die organische Schicht bei 75°C/0,2 mm Hg abgezogen, und lieferte 0,8 g (93% Ausbeute) eines Öls.

Analyse für $C_{11}H_{18}Cl_2NO$ %:

Ber.: C 52,60; H 7,22; N 5,58;
 Gef.: C 51,87; H 6,79; N 5,27.

Das Produkt wurde als N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(chlormethyl)-2-chloracetamid identifiziert.

(c) Zu 8,9 g (0,036 Mol) des oben unter (b) hergestellten Amids gelöst in Toluol wurden 4,9 g (0,072 Mol) Pyrazol zugesetzt; diese Mischung wurde 7 Stunden unter Rühren auf 90°C erhitzt. Am nächsten Tag wurde die Toluollösung abdekantiert, zwei Mal mit Wasser gewaschen, und dann vakuumdestilliert, um das Lösungsmittel und Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Der Rückstand bestand aus 9,0 g eines Öls, das beim Stehen kristallisierte. Eine Probe des Produkts wurde aus einem gemischten Heptan/Methylcyclohexan-Lösungsmittel umkristallisiert und lieferte ein Festprodukt vom Schmelzpunkt 83–84°C, Ausbeute 89%.

Analyse für $C_{14}H_{20}ClN_3O$ %:

Ber.: C 59,67; H 7,15; N 14,91;
Gef.: C 59,64; H 7,17; N 14,96.

Das erhaltene Produkt wurde als N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid identifiziert.

Beispiel 2

2,0 g N-(Methoxymethyl)-N-[2-methyl-1-(1-methylethyl)-1-propen-1-yl]-2-chloracetamid gelöst in 20 ml CCl_4 wurden mit 20 ml 37% HCl zusammengegeben und in einem Scheidetrichter geschüttelt. Wenn die NMR-Analyse der unteren Schicht zeigte, dass die Umsetzung vollständig war, wurde das Material bei etwa 50°C/0,05 mm Hg am Vakuum abgezogen und lieferte 1,6 g Produkt.

Analyse für $C_{10}H_{17}Cl_2NO$ %:

Ber.: C 50,43; H 7,19; N 5,88;
Gef.: C 51,17; H 7,39; N 6,07.

Das Produkt, dessen Struktur durch NMR bestätigt wurde, wurde als N-(Chromethyl)-N-[2-methyl-1-(1-methylethyl)-1-propen-1-yl]-2-chloracetamid identifiziert. Die NMR Daten für dieses Produkt sind:

($CDCl_3$) δ 0,95; 1,1 $CH(CH_3)_2$ (2 Doublets, 3H jeweils, $J = 7$ Hz); δ 2,7, 2,84 (2 Singulets, 3H jeweils) = $C(CH_3)_2$; δ 3,95 (CH_3)-CH- (Heptet 1H, $J = 7$ Hz); δ 4,02, Cl- CH_2 CO(S, 2H); δ 5,38, N- CH_2 Cl (AB-Quartet, 2H, $J = 8,5$ Hz).

Zu 1,4 g (0,0059 Mol) des oben hergestellten N-(Chlormethyl)-2-chloracetamids wurden 0,8 g (0,012 Mol) Pyrazol zugegeben, und die Mischung wurde in etwa 20 ml Toluol etwa 6–7 Stunden bei 80–90°C erhitzt. Das Material wurde abgegossen, mit 10% Lauge und dann mit Wasser gewaschen, abgezogen und aus Methylcyclohexan umkristallisiert, wobei 1,0 g (63%) eines weissen Festkörpers, Schmelzpunkt 101,0–101,5°C erhalten wurden.

Analyse für $C_{13}H_{20}ClN_3O$ %:

Ber.: C 57,88; H 7,47; N 15,58;
Gef.: C 57,41; H 7,59; N 16,25.

Das Produkt, dessen Struktur durch NMR bestätigt wurde, wurde als N-[2-Methyl-1-(1-methylethyl)-1-propenyl]-N-(1H-pyrazol-ylmethyl)-2-chloracetamid identifiziert.

Beispiel 3

Nach demselben allgemeinen Verfahren wie in Beispiel 2 beschrieben wurden 2,0 g N-(Methoxymethyl)-N-(1,2-dimethyl-1-propenyl)-2-chloracetamid in 20 ml CCl_4 gelöst und in einem kleinen Scheidetrichter mit 25 ml 37% HCl geschüttelt. Die untere organische Schicht wurde abgezogen und das NMR zeigte, dass die Umsetzung vollständig war; das Lösungsmittel wurde auf einem Wasserbad (60°C) bei Pumpendruck abgezogen und es wurden 1,2 g (57% Ausbeute) an Produkt erhalten.

Analyse für $C_8H_{13}Cl_2NO$ %:

Ber.: C 45,73; H 6,24; N 6,67;
Gef.: C 45,24; H 6,21; N 6,35.

Das Produkt wurde als N-(Chlormethyl)-N-(1,2-dimethyl-1-propen-1-yl)-2-chloracetamid identifiziert. Die NMR Daten für dieses Produkt sind:

($CDCl_3$) δ 1,65; 1,8; 1,95 (3 = $C-CH_3$, 9 Protonen, jedes als breites Singulet mit gebrochener Multiplizität); δ 4,0, $ClCH_2CO$ (Singulet, 2H); δ = 5,35, $ClCH_2N$ (AB-Quartet, 2H, $J = 9$ Hz).

0,54 g (0,008 Mol) Pyrazol und 0,8 g (0,0038 Mol) des oben hergestellten N-Chlormethyl-2-chloracetamids wurden in Toluol gemischt und auf 90°C erhitzt. Nach der wie in Beispiel 1 beschriebenen Aufarbeitung wurden 0,6 g (62% Ausbeute) eines bernsteinfarbenen Öls erhalten, N_D^{25} 1,5607.

Analyse für $C_{11}H_{16}ClN_3O$ %:

Ber.: C 54,66; H 6,67; N 17,38;
Gef.: C 54,71; H 6,80; N 17,51.

Das Produkt, dessen Struktur durch NMR bestätigt wurde, wurde als N-(1,2-Dimethyl-1-propen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid identifiziert.

Die N-(Methoxymethyl)-N-(azyklische 1-alken-1-yl)-2-chloracetamide, die zur Herstellung der entsprechenden N-(Chlormethyl)-2-chloracetamide verwendet wurden, die als Ausgangsmaterialien in den Beispielen 2 und 3 verwendet wurden, wurden ähnlich wie die analogen N-(Methoxymethyl)-N-(1-cycloalken-1-yl)-2-chloracetamide hergestellt, deren Herstellung in Beispiel 1 (a) beschrieben ist. Somit wird der in Beispiel 3 verwendete N-(Alkoxymethyl)amid-Vorläufer wie folgt hergestellt:

Zu 200 ml CH_2Cl_2 werden 16,0 g (0,1 Mol) N-(1,2-Dimethyl-1-propen-1-yl)-2-chloracetamid, 4,0 g Benzyltriethylammoniumchlorid und 16 ml Brommethylmethyläther zugegeben. Die Mischung wird auf 10°C abgekühlt und 100 ml 50% NaOH werden auf einmal zugegeben. Nach dem wässrigen Aufarbeiten werden 4,0 g (19,5% Ausbeute) des entsprechenden N-(Methoxymethyl)-2-chloracetamids vom Siedepunkt 110–120°C/0,05 (Kugelrohr) erhalten.

Analyse für $C_9H_{16}ClNO_2$ %:

Ber.: C 52,46; H 7,84; N 6,81;
Gef.: C 50,65; H 7,56; N 6,38.

Das Produkt wurde als N-(Methoxymethyl)-N-(1,2-dimethyl-1-propen-1-yl)-2-chloracetamid identifiziert.

Beispiele 4–10

Nach im wesentlichen demselben Verfahren wie in den Beispielen 1–3 beschrieben, jedoch unter Verwendung der geeigneten Ausgangsmaterialien und Reaktionsbedingungen wurden andere 2-Haloacetamidverbindungen gemäss der oben angegebenen allgemeinen Formel hergestellt. Dieselben oder äquivalente Lösungsmittel, Katalysatoren, usw. zusammen mit geeigneten Reaktionszeiten und Temperaturen sind in äquivalenten Ausführungsformen des Verfahrens leicht zu verwenden. Typische weitere Verbindungen, die gemäss den oben angegebenen Verfahrensweisen hergestellt wurden, sind in Tabelle I zusammen mit bestimmten physikalischen Eigenschaften wiedergegeben.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Verbindung	Physikalische Eigenschaft	Element	Berechnet	Gefunden
4	N-(6-Ethyl-2-methyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-[(1H-pyrazol-1-yl)methyl]-2-chloracetamid vermischt mit N-(2-Ethyl-6-methyl-1-cyclohexen-1-yl)-isomeren	farbloses Öl N _D ²⁵ 1,5300	C H N	60,90 7,50 14,21	60,84 7,51 14,20
5	N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-[3,5-dimethyl-(1H-pyrazol-1-yl)methyl]-2-chloracetamid	oranges Öl N _D ²⁵ 1,5312	C H N	62,02 7,81 13,56	62,60 7,86 14,04
6	N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid	gelbes Öl N _D ²⁵ 1,5377	C H N	55,22 6,77 19,81	54,90 6,90 18,87
7	N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-imidazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid	m.p. 81–83°C	C H N	59,67 7,15 14,91	59,60 7,19 14,85
8	N-(2,6-Diethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid	gelbes Öl N _D ²⁵ 1,5287	C H N	62,02 7,81 13,56	62,13 7,84 13,46
9	N-(2-Methyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid	gelbes Öl	C H N	58,31 6,78 15,69	57,50 6,67 15,46
10	N-(2,6-Dimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-N-(1H-2-methylimidazol-1-ylmethyl)-2-chloracetamid	m.p. 106–108°C	C H N	60,91 7,50 14,20	60,79 7,74 14,08

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung haben sich sowohl bei der Vorauf- als auch bei der Nachauf- Behandlung als wirksame Herbizide erwiesen, so dass sie nach beiden Behandlungsarten verwendet werden können. Allerdings werden die hier genannten Verbindungen bevorzugt als Vorauf- Herbizide verwendet, wie detaillierter nachfolgend beschrieben wird.

Die Vorauf- Wirksamkeit von repräsentativen Verbindungen dieser Erfindung als Herbizide wird nach dem folgenden Verfahren bestimmt:

Ein Oberflächenboden guter Qualität wird in Aluminiumschalen gegeben und bis auf eine Tiefe von 9,5–12,7 mm von der Oberfläche der Schale verdichtet. Auf die Oberfläche des Bodens wird eine Anzahl von Samen oder vegetativen Brutkörpern (Ablegern) von verschiedenen Pflanzenarten gegeben. Der Boden, der erforderlich ist, um die Schalen glatt zu füllen, nachdem gesät wurde oder die vegetativen Brutkörper zugegeben wurden, wird in einer Schale abgewogen. Der Boden und eine bekannte Menge des Wirkstoffs, der als Lösung oder als Netzpulversuspension verwendet wird, werden sorgfältig gemischt, und dazu verwendet, die vorbereiteten Schalen abzudecken. Nach der Behandlung werden die Schalen auf Gewächshausbänke gestellt, dann durch Drainbewässerung so bewässert, wie es erforderlich ist, um die Feuchtigkeit für die Keimung und das Wachstum einzustellen. Etwa zwei bis drei Wochen nach der Aussaat und der Behandlung werden die Beobachtungen durchgeführt.

Die Tabellen II und III fassen die Ergebnisse der Versuche zusammen, die durchgeführt wurden, um die Vorauf-

Wirksamkeit der Verbindungen dieser Erfindung als Herbizide zu bestimmen. Die herbizide Wirkung bzw. Bewertung wurde mittels einer festen Skala erhalten, die auf der prozentualen Schädigung jeder Pflanzenart beruhte. Die Bewertungsgrößen sind wie folgt definiert:

% Kontrolle	Bewertungsgröße
0– 24	0
25– 49	1
50– 74	2
75–100	3
unbestimmt	5

Die Pflanzenarten, die bei einem Satz von Versuchen verwendet wurden, für den die Daten in Tabelle II gezeigt sind, werden gemäss der folgenden Legende anhand von Grossbuchstaben bezeichnet:

A Kanadadistel*	G Gelbes Cypergras*
B Spitzklette	H Quecke*
C Chinajute	I Johnsongras*
D Trichterwinde	J Dachtrespe
E Gänsefuss	K Hühnerhirse
F Bitterknöterich	

* aus vegetativen Brutkörpern gezogen.

Tabelle II

Vorauslauf

Verbindung von Beispiel Nr.	Kg/Ha	Pflanzenart										
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	11.2	3	2	2	3	3	2	3	3	1	3	3
	5.6	3	2	2	2	3	2	3	3	0	3	3
2	11.2	2	1	3	3	3	3	3	3	2	3	3
	5.6	2	2	2	3	3	3	0	3	0	3	3
3	11.2	3	2	2	3	3	3	3	3	0	3	3
	5.6	2	2	2	3	3	3	3	3	0	3	3
4	11.2	3	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3
	5.6	2	2	2	2	3	3	2	3	2	3	3
5	11.2	2	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.6	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3	3
6	11.2	1	1	2	1	3	2	1	0	0	3	3
	5.6	0	0	1	1	3	1	0	3	0	3	3
7	11.2	0	0	0	0	2	2	0	2	0	0	2
	5.6	0	5	0	0	1	1	0	0	0	0	1
8	11.2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	5.6	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
9	11.2	3	2	2	3	2	3	3	3	3	3	3
	5.6	2	1	1	3	3	2	3	3	2	3	3

Die Verbindungen wurden ausserdem unter Verwendung der oben beschriebenen Verfahrensweise an folgenden Pflanzenarten getestet:

L Sojabohne
M Zuckerrübe
N Weizen
O Reis
R Hanf Sesbania
E Gänsefuss
F Bitterknöterich
C Chinajute

P Mohrenhirse (Sorghum)
B Spitzklette
Q Wilder Buchweizen
35 D Trichterwinde
J Dachtrespe
S Panicum Spp. (Hirse)
K Hühnerhirse
T Fingerhirse

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Vorauslauf

Verbindung von Beispiel Nr.	Kg/Ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
1	5.6	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.12	3	3	2	2	3	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.28	0	2	1	1	2	0	1	0	1	3	3	1	2	3	3	3
	0.06	0	0	0	0	0	1	1	0	1	3	1	0	2	1	3	3
	0.01	0	0	1	1	1	0	3	0	0	1	1	0	0	0	2	3
2	5.6	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.12	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	0.28	3	3	3	3	3	0	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	0.06	2	2	1	1	1	0	1	3	3	3	3	2	2	3	3	2
	0.01	2	1	1	0	0	0	0	3	1	2	1	2	1	1	2	3
3	5.6	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.12	2	3	3	3	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	0.28	1	3	1	1	0	0	2	3	3	3	3	1	2	3	3	3
	0.06	3	2	0	1	0	1	2	3	3	2	1	0	2	3	3	3
	0.01	1	1	0	0	0	0	1	2	1	1	0	0	0	1	2	3
4	5.6	2	3	3	3	3	1	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	1.12	1	2	3	3	3	5	2	3	3	3	3	1	3	3	3	3
	0.28	0	2	3	3	3	5	1	0	2	3	3	0	3	3	3	3
	0.06	1	1	1	3	0	0	0	0	0	2	3	0	3	2	3	3
	0.01	0	1	0	1	0	5	0	0	5	2	2	0	0	1	3	3
	0.006	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	1	2

Tabelle III (Fortsetzung)

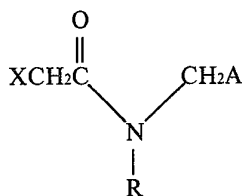
Vorauslauf

Verbindung von Beispiel Nr.	Kg/Ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
5	5.6	3	3	3	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1.12	1	3	3	3	3	0	3	3	2	2	2	0	3	3	3	3
	0.28	0	2	2	3	1	5	0	0	0	2	3	0	3	3	3	3
	0.06	0	1	0	1	0	0	0	0	0	2	3	0	0	2	3	3
	0.01	0	0	0	1	0	0	0	0	5	0	0	0	0	1	3	3
6	5.6	1	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	1.12	0	2	3	3	1	0	2	0	2	3	3	0	3	3	3	3
	0.28	0	1	2	2	0	0	0	0	2	1	3	0	2	2	3	3
	0.06	0	1	0	1	0	0	0	0	3	2	2	0	0	1	3	3
8	5.6	1	2	3	3	3	3	1	3	3	3	3	2	3	3	3	3
	1.12	2	2	2	3	3	3	1	1	3	3	1	0	3	3	3	3
	0.28	0	3	2	3	2	0	1	0	2	3	3	0	3	3	3	3
	0.06	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	0	0	2	2	3
	0.02	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2
	0.006	0	0	0	0	0	5	0	0	5	0	0	0	0	0	1	1
9	5.6	3	2	2	3	0	1	3	3	2	3	3	0	3	3	3	3
	1.12	2	2	0	3	0	1	2	2	1	1	1	0	3	3	3	3
	0.28	1	2	0	1	0	0	1	2	1	1	1	0	3	3	3	3
	0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	3
	0.01	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	2	3

Weitere repräsentative Verbindungen gemäss dieser Erfindung sind folgende unter die allgemeine Formel von oben fallenden, in denen X Brom oder Jod ist und die C₁₋₄-Alkylsubstituenten an den Resten R und A Methyl-, Ethyl- und die isomeren Propyl- und Butyl-Reste sind. Andere Verbindungen, die ausserdem noch zu dem Bereich der vorliegenden Erfindung zu zählen sind, umfassen solche Verbindungen aus dem durch die oben genannte allgemeine Strukturformel abgedeckten Bereich, bei denen in dieser Formel

bei den A- und R-Resten einer oder mehrere zusätzliche Reste wie Halogen-, Nitro-, Cyan-, Amino-, Trifluormethyl-, andere niedrige Haloalkyl-, niedrige Alkenyl-, Haloalkenyl-, Alkynyl-, Haloalkynyl-, Alkoxy-, Polyalkoxy-, Thioalkyl- oder Alkylthioalkyl-Reste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, C₃₋₇-Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl- oder Aryl-, Aralkyl- oder Alkaryl-Reste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen und dergleichen als Substituenten vorhanden sind. Zusätzliche beispielsweise Verbindungen sind in Tabelle IV gezeigt.

Tabelle IV



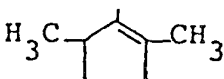

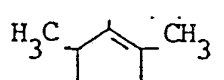
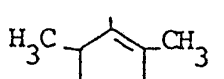
Beispiel Nr.	X	R	A
11	Cl		-pyrazol-1-yl
12	Br		-pyrazol-1-yl
13	Cl		-imidazol-1-yl
14	Br		-imidazol-1-yl

Tabelle IV (Fortsetzung)


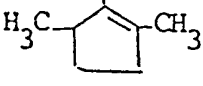


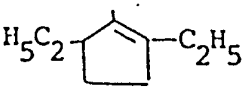




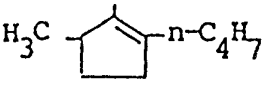
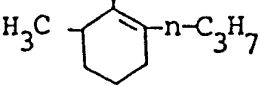
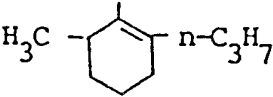
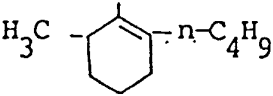
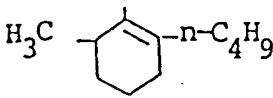
Beispiel Nr.	X	R	A
15	Cl		-1,2,4-triazol-1-yl
16	Br		-1,2,4-triazol-1-yl
17	Cl		-pyrazol-1-yl
18	Cl		-imidazol-1-yl
19	Cl		-pyrazol-1-yl
20	Cl		-imidazol-1-yl
21	Cl		-pyrazol-1-yl
22	Cl		-imidazol-1-yl
23	Cl		-pyrazol-1-yl
24	Cl		-imidazol-1-yl
25	Cl		-pyrazol-1-yl
26	Cl		-imidazol-1-yl
27	Cl		-pyrazol-1-yl
28	Cl		-imidazol-1-yl

Tabelle IV (Fortsetzung)

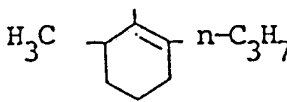
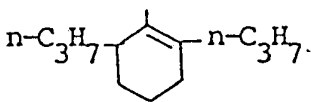
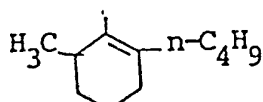
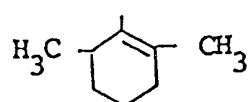
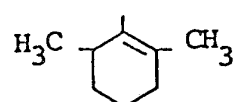
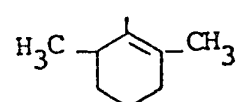
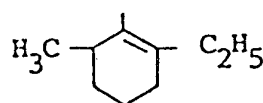
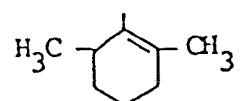
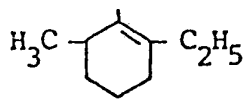
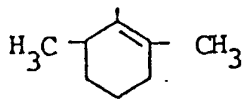
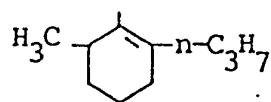
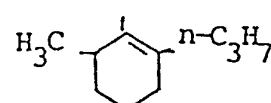
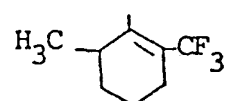
Beispiel Nr.	X	R	A
29	Br		-1,2,4-triazol-1-yl
30	Br		-1,2,4-triazol-1-yl
31	Br		-pyrazol-1-yl
32	Cl		-pyrazol-1-yl
33	Cl		-pyrazol-1-yl
34	Br		-pyrazol-1-yl
35	Cl		-imidazol-1-yl
36	Br		-imidazol-1-yl
37	Cl		-1,2,4-triazol-1-yl
38	Br		-1,2,4-triazol-1-yl
39	Cl		-pyrazol-1-yl
40	Cl		-imidazol-1-yl
41	Cl		-pyrazol-1-yl

Tabelle IV (Fortsetzung)

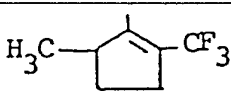
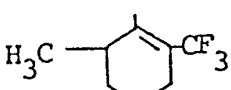
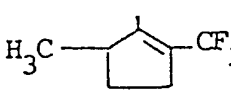
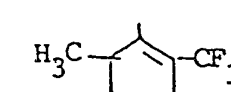
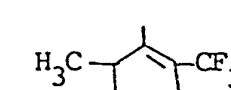
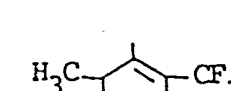
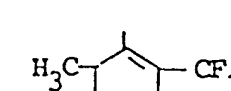
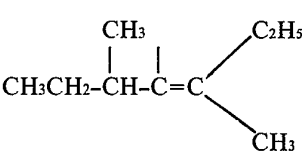
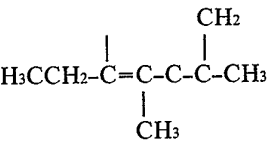
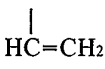
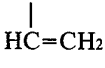
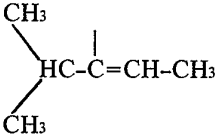
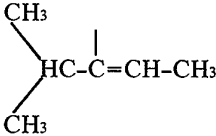
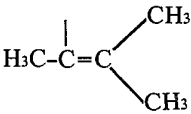
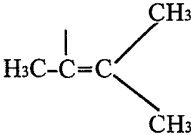
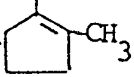
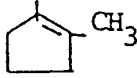
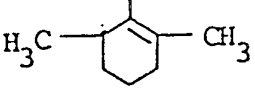
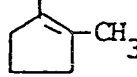
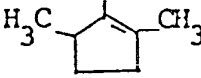
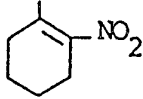
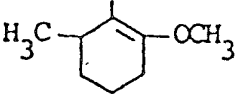
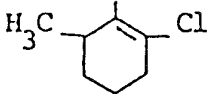
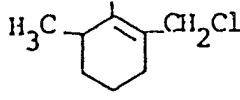
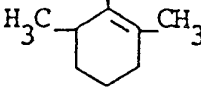
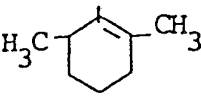
Beispiel Nr.	X	R	A
42	Cl		-pyrazol-1-yl
43	Cl		-imidazol-1-yl
44	Cl		-imidazol-1-yl
45	Cl		-imidazol-1-yl
46	Cl		-pyrazol-1-yl
47	Cl		-pyrazol-1-yl
48	Cl		-imidazol-1-yl
49	Cl		-pyrazol-1-yl
50	Cl		-pyrazol-1-yl
51	Cl		-pyrazol-1-yl
52	Cl		-imidazol-1-yl
53	Br		-pyrazol-1-yl
54	I		-pyrazol-1-yl

Tabelle IV (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	X	R	A
55	I		-pyrazol-1-yl
56	I		-imidazol-1-yl
57	I		-imidazol-1-yl
58	I		-pyrazol-1-yl
59	Cl		-1,2,3,4-tetrazol-1-yl
60	Cl		-1,2,3,4-tetrazol-1-yl
61	Cl		-2-methylpyrazol-1-yl
62	Cl		-pyrazol-1-yl
63	Cl		-pyrazol-1-yl
64	Cl		-pyrazol-1-yl
65	Cl		-pyrazol-1-yl
66	Cl		-3,5-dibutyl-pyrazol-1-yl
67	Cl		-2,5-diethyl-imidazol-1-yl

Die erfindungsgemässen herbiziden Zusammensetzungen, zu denen auch Konzentrate zu zählen sind, die vor ihrer Anwendung noch verdünnt werden müssen, enthalten wenigstens einen aktiven Wirkstoff und ein Adjuvans in flüssiger oder fester Form. Die Zusammensetzungen werden dadurch hergestellt, dass der Wirkstoff mit einem Adjuvans, zu denen Verdüner, Streckmittel, Träger und Konditioniermittel gehören, vermischt wird, wodurch Zusammensetzungen in der Form von feinverteilten Feststoffen, Granulaten, Pellets, Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen erhalten werden. Somit kann der aktive Wirkstoff gemeinsam mit einem Adjuvans wie einem feinverteilten Feststoff, einer Flüssigkeit organischen Ursprungs, Wasser, einem Netzmittel, einem Dispergiermittel, einem Emulgiermittel oder irgendeiner geeigneten Kombination der genannten Mittel verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, insbesondere die Flüssigkeiten und Netzpulver, enthalten vorzugsweise als Konditioniermittel ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel in Mengen, die ausreichen, eine vorgegebene Zusammensetzung in Wasser oder in Öl leicht dispergierbar zu machen. Der Begriff «oberflächenaktives Mittel» ist dabei so zu verstehen, dass Netzmittel, Dispergiermittel und Emulgiermittel von ihm umfasst werden. Anionische, kationische und nicht-ionische Mittel können dabei in gleicher Weise verwendet werden.

Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzol- und Alkyl-naphthalin-Sulfonate, sulfatierte Fettalkohole, Amine oder Säureamide, langkettige Säureester von Natriumisothionat, Ester von Natriumsulfosuccinat, sulfatierte oder sulfonierte Fettsäureester, Petroleumsulfonate, sulfonierte Pflanzenfette, ditertiäre Acetylenglykole, Polyoxyethylenderivate von Alkylphenolen (insbesondere Isooctylphenol und Nonylphenol) und Polyoxyethylenderivate der Monoester von höheren Fettsäuren und Hexitol-Anhydriden (z.B. Sorbitan). Bevorzugte Dispergiermittel sind Methylzellulose, Polyvinylalkohol, Natriumligninsulfonate, polymere Alkyl-naphthalinsulfonate, Natriumnaphthalinsulfonate und die Polymethylenbisanaphthalinsulfonate.

Netzpulver sind wasserdispergierbare Zusammensetzungen, die einen oder mehrere aktive Bestandteile, ein inertes festes Streckmittel und ein oder mehrere Netz- und Dispergiermittel enthalten. Die inerten festen Streckmittel sind üblicherweise mineralischer Natur wie z.B. natürliche Tone, Diatomeenerde und synthetische Mineralien, die sich von Siliziumdioxid und dergleichen ableiten. Beispiele für solche Streckmittel umfassen Kaolinite, Attapulgiton und synthetisches Magnesiumsilikat. Die Netzpulver-Zusammensetzungen gemäss dieser Erfindung enthalten üblicherweise von etwa 0,5 bis 95 Teile (vorzugsweise von 5–20 Teile) des aktiven Wirkstoffs, von etwa 0,25 bis 25 Teile (vorzugsweise 1–15 Teile) des Netzmittels, von etwa 0,25 bis 25 Teile (vorzugsweise 1,0–15 Teile) eines Dispergiermittels und von 5 bis etwa 95 Teile (vorzugsweise 5–50 Teile) eines inerten festen Streckmittels, wobei alle angegebenen Teile Gewichtsteile der Gesamtzusammensetzung sind. Wenn es erforderlich ist, können von etwa 0,1 bis 2,0 Teile des festen inerten Streckmittels durch eine Korrosionsinhibitor oder ein Anti-Schaummittel oder beide ersetzt sein.

Andere Formulierungen umfassen Staubkonzentrate, die von 0,1 bis 60 Gewichtsprozent des aktiven Wirkstoffs auf einem geeigneten Streckmittel enthalten; diese Stäube können für die Anwendung bis auf Konzentrationen im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent verdünnt sein.

Wässrige Suspensionen oder Emulsionen können dadurch hergestellt werden, dass eine wässrige Mischung eines wasserunlöslichen aktiven Wirkstoffs und ein Emulgiermittel gerührt werden, bis die Mischung einheitlich ist, und danach

homogenisiert werden, wobei eine stabile Emulsion von sehr fein verteilten Teilchen erhalten wird. Die erhaltene konzentrierte wässrige Suspension ist durch ihre extrem geringe Teilchengrösse gekennzeichnet, so dass bei ihrem Verdünnen und Versprühen eine sehr gleichmässige Verbreitung erreicht wird. Geeignete Konzentrationen dieser Formulierungen enthalten von etwa 0,1 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 50 Gewichtsprozent des aktiven Wirkstoffs, wobei die obere Grenze durch die Grenze der Löslichkeit des aktiven Wirkstoffs in dem Lösungsmittel bestimmt ist.

In einer anderen Form von wässrigen Suspensionen wird ein mit Wasser nicht mischbares Herbizid eingekapselt, wobei sich eine Phase von Mikrokapseln bildet, die in einer wässrigen Phase dispergiert ist. In einer der möglichen Ausführungsformen werden sehr kleine Kapseln dadurch gebildet, indem eine wässrige Phase, die einen Ligninsulfonat-Emulgator enthält, mit einer mit Wasser nicht mischbaren Chemikalie und Polymethylenpolyphenylisocyanat zusammengegeben werden, die mit Wasser nicht mischbare Phase in der wässrigen Phase dispergiert wird, woran sich die Zugabe einer polyfunktionellen Amins anschliesst. Die Isocyanat- und Aminverbindungen reagieren unter Bildung einer festen Harnstoffschale um die Teilchen der mit Wasser nicht mischbaren Chemikalie, so dass sich Mikrokapseln dieser Chemikalie bilden. Im allgemeinen wird die Konzentration des mikroverkapselten Materials im Bereich von etwa 480 bis 700 g/l der totalen Zusammensetzung liegen, vorzugsweise von 480 bis 600 g/l. Das Verfahren zur Bildung von Mikrokapseln, auf das hier Bezug genommen wird, wird detaillierter in US-PS 4 280 833 beschrieben.

Konzentrate sind üblicherweise Lösungen des aktiven Wirkstoffs in mit Wasser nicht mischbaren oder teilweise mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln zusammen mit einem oberflächenaktiven Mittel. Geeignete Lösungsmittel für die aktiven Wirkstoffe der vorliegenden Erfindung umfassen Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Kohlenwasserstoffe und mit Wasser nicht mischbare Äther, Ester oder Ketone. Es können jedoch auch andere hochkonzentrierte flüssige Konzentrate zubereitet werden, indem der aktive Wirkstoff in einem Lösungsmittel gelöst wird, und danach z.B. mit Kerosin bis auf die Spritzkonzentration verdünnt wird.

Die Konzentrat-Zusammensetzungen gemäss der vorliegenden Erfindung enthalten im allgemeinen von etwa 0,1 bis 95 Teile (vorzugsweise 5–60 Teile) des aktiven Wirkstoffs, etwa 0,25 bis 50 Teile (vorzugsweise 1–25 Teile) oberflächenaktives Mittel sowie, wenn erforderlich, etwa 4 bis 94 Teile Lösungsmittel, wobei alle Teile Gewichtsteile sind, die bezogen sind auf das Gesamtgewicht an emulgierbarem Öl.

Granulate sind physikalisch stabile Teilchenzusammensetzungen, die den Wirkstoff auf einer Grundmatrix eines inerten, feinverteilten teilchenförmigen Streckmittels haftend oder in der Matrix verteilt enthalten. Um den Austritt des Wirkstoffs aus dem teilchenförmigen Material zu erleichtern, kann in einer solchen Zusammensetzung auch ein oberflächenaktives Mittel anwesend sein, z.B. eines der oben aufgeführten. Natürliche Tone, Pyrophyllite, Illit und Vermiculit sind Beispiele von verwendbaren Klassen von teilchenförmigen mineralischen Streckmitteln. Die bevorzugten Streckmittel sind die porösen, absorbierenden, vorgeformten Teilchen wie vorgeformter und gesiebter teilchenförmiger Attapulgit oder hitzegeblähter, teilchenförmiger Vermiculit sowie die feinverteilten Tone wie Kaolintone, hydratisierter Attapulgit oder Bentonit-Tone. Diese Streckmittel werden mit dem aktiven Wirkstoff besprüht oder vermischt, um die herbiziden Granulate zu erzeugen.

Die Granulat-Zusammensetzungen dieser Erfindung können von etwa 0,1 bis etwa 30 Gewichtsteilen, vorzugs-

weise von etwa 3 bis 20 Gewichtsteilen des aktiven Wirkstoffs pro 100 Gewichtsteile Ton sowie 0 bis etwa 5 Gewichtsteile eines oberflächenaktiven Mittels pro 100 Gewichtsteile teilchenförmigen Ton enthalten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch noch andere Zusätze enthalten, z.B. Düngemittel, weitere Herbizide, andere Pestizide, Sicherheitsmittel und dergleichen enthalten, die als Adjuvantien verwendet werden oder in Kombination mit irgendeinem der oben beschriebenen Adjuvantien. Chemikalien, die in Kombination mit den aktiven Wirkstoffen dieser Erfindung in nützlicher Weise verwendet werden können, umfassen z.B. Triazine, Harnstoffe, Carbamate, Acetamide, Acetanilide, Uracile, Essigsäure- oder Phenol-Derivate, Thiolcarbamate, Triazole, Benzoesäuren, Nitrile, Biphenyläther und dergleichen. Beispiele sind:

Heterocyclische Stickstoff-/Schwefel-Derivate
2-Chlor-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazin
2-Chlor-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazin
2-Chlor-4,6-bis(ethylamino)-s-triazin
5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
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
3-Amino-1,2,4-triazol
6,7-Dihydrodipyrido(1,2-a:2',1'-c)-pyrazidinium-salz
5-Brom-3-isopropyl-6-methyluracil
1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium-salz

Harnstoffe
N'-(4-Chlorphenoxy)phenyl-N,N-dimethylharnstoff
N,N-Dimethyl-N'-(3-chlor-4-methylphenyl)harnstoff
3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
1,3-Dimethyl-3-(2-benzothiazolyl)harnstoff
3-(p-Chlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff
1-Butyl-3-(3,4-dichlorphenyl)-1-methylharnstoff

Carbamate/Thiolcarbamate
2-Chlorallyl-diethyldithiocarbamat
S-(4-Chlorbenzyl)N,N-diethylthiolcarbamate
Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)carbamate
S-2,3-Dichlorallyl-N,N-diisopropylthiolcarbamate
Ethyl-N,N-dipropylthiolcarbamate
S-Propyl-dipropylthiolcarbamate

Acetamide/Acetanilide/Aniline/Amide
2-Chlor-N,N-diallylacetamid
N,N-Dimethyl-2,2-diphenylacetamid
N-(2,4-Dimethyl-5-[(trifluormethyl)sulfonyl]amino)-phenyl)acetamid
N-Isopropyl-2-chloracetanilid
2',6'-Diethyl-N-methoxymethyl-2-chloracetanilid
2'-Methyl-6'-ethyl-N-(2-methoxyprop-2-yl)-2-chloracetanilid
 α,α,α -Trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidin-N-(1,1-Dimethylpropynyl)-3,5-dichlorbenzamid

Säuren/Ester/Alkohole
2,2-Dichlorpropionsäure
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure
Methyl-2-[4-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]propionat
3-Amino-2,5-dichlorbenzoesäure
2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure
2,3,6-Trichlorphenylessigsäure
N-1-Naphthylphthalamidsäure
Natrium-5-[2-chlor-4-(trifluormethyl)phenoxy]-2-nitrobenzoat

4,6-Dinitro-o-sec-butylphenol
N-(Phosphonomethyl)glycin und seine C₁₋₆-Monoalkylamin- und Alkalimetall-Salze und Kombinationen davon.

5 Ester
2,4-Dichlorphenyl-4-nitrophenylether
2-Chlor- α,α,α -trifluor-p-tolyl-3-ethoxy-4-nitrodiphenylether

Verschiedene
10 2,6-Dichlorbenzonitril
Mononatriumsaures Methanarsonat
Dinatriummethanarsonat

Düngemittel, die in Kombination mit den Wirkstoffen in nützlicher Weise verwendet werden können, umfassen z.B. Ammoniumnitrat, Harnstoff, Pottasche und Superphosphat. Andere nützliche Zusätze umfassen Materialien, in denen pflanzliche Organismen wurzeln und wachsen wie Kompost, Mist, Humus, Sand und dergleichen. Nachfolgend werden herbizide Formulierungen der oben beschriebenen Typen anhand von verschiedenen beispielhaften Ausführungsformen näher erläutert.

I. Emulgierbare Konzentrate

	Gew. %
25	
A. Verbindung von Beispiel 1	50,0
Calciumdodecylbenzol-sulfonat/Polyoxy-ethylenether-Mischung (z.B. Atlox® 3437F und Atlox 33438F)	5,0
Monochlorbenzol	45,0
	100,00
30	
B. Verbindung von Beispiel 2	85,0
Calciumdodecylbenzol-sulfonat/Alkylaryl-polyetheralkohol-Mischung	4,0
aromatische C ₉ -Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel	11,0
	100,00
40	
C. Verbindung von Beispiel 3	5,0
Calciumdodecylbenzol-sulfonat/Polyoxy-ethylenether-Mischung (z.B. Atlox 3437F)	1,0
Xylol	94,0
	100,00
45	

II. Flüssige Konzentrate

	Gew. %
50	
A. Verbindung von Beispiel 4	10,0
Xylol	90,0
	100,00
55	
B. Verbindung von Beispiel 5	85,0
Dimethylsulfoxid	15,0
	100,00
60	
C. Verbindung von Beispiel 6	50,0
N-Methylpyrrolidon	50,0
	100,00
65	
D. Verbindung von Beispiel 7	5,0
Ethoxyliertes Ricinusöl	20,0
Rhodamin B	0,5
Dimethylformamid	74,5
	100,00

III. Netzpulver	
	Gew. %
A. Verbindung von Beispiel 8	25,0
Natriumlignosulfonat	3,0
Natrium-N-methyl-N-oleyl-aurat	1,0
amorphes Siliciumoxid (synthetisch)	71,0
	100,00
B. Verbindung von Beispiel 10	80,0
Natriumdioctylsulfosuccinat	1,25
Calciumlignosulfonat	2,75
amorphes Siliciumoxid (synthetisch)	16,0
	100,00
C. Verbindung von Beispiel 2	10,0
Natriumlignosulfonat	3,0
Natrium-N-methyl-N-oleyl-aurat	1,0
Kaolinit-Ton	86,0
	100,00
IV. Stäube	
	Gew. %
A. Verbindung von Beispiel 3	2,0
Attapulgit	98,0
	100,00
B. Verbindung von Beispiel 4	60,0
Montmorillonit	40,0
	100,00
C. Verbindung von Beispiel 5	30,0
Bentonit	70,0
	100,00
D. Verbindung von Beispiel 6	1,0
Diatomeenerde	99,0
	100,00
V. Granulate	
	Gew. %
A. Verbindung von Beispiel 8	15,0
Granularer Attapulgit (20/40 mesh)	85,0
	100,00
B. Verbindung von Beispiel 1	30,0
Diatomeenerde	70,0
	100,00

C. Verbindung von Beispiel 2	0,5
Bentonit (20/40)	99,5
	100,00

5 D. Verbindung von Beispiel 3	5,0
Pyrophyllit (20/40)	95,0
	100,00

10

Wenn gemäss der vorliegenden Erfindung vorgegangen wird, werden wirksame Mengen der erfindungsgemässen Acetamide in den Boden, der die Pflanzen enthält, gegeben, oder in irgendeiner geeigneten Form in wässrige Medien eingegeben. Die Zufuhr von flüssigen und teilchenförmigen Feststoffzusammensetzungen in den Boden kann nach üblichen Methoden erfolgen, z.B. durch Maschinenstäuber, Zugvorrichtungen, Handzerstäuber und Sprühzerstäuber. 20 Die Zusammensetzungen können auch in Form von Staub oder als Nebel von Flugzeugen verbreitet werden, da sie bereits bei niedrigen Dosierungen wirksam sind. Die Zufuhr von herbiziden Zusammensetzungen an Wasserpflanzen wird üblicherweise so ausgeführt, dass die Zusammensetzungen zu den wässrigen Medien in dem Bereich zugegeben werden, in dem die Bekämpfung der Wasserpflanzen gewünscht wird.

Die Zufuhr einer wirksamen Menge der erfindungsgemässen Verbindungen an den Ort der unerwünschten Unkräuter ist wesentlich und für die praktische Durchführung der vorliegenden Erfindung kritisch. Die genaue Menge des zu verwendenden Wirkstoffs hängt von verschiedenen Faktoren ab, zu denen die Pflanzenart und deren Entwicklungsstadium, der Typ und der Zustand des Bodens, die Regenmenge und das spezifische verwendete Acetamid gehören. Bei einer selektiven Voraufbehandlung der Pflanzen oder des Bodens wird üblicherweise eine Dosierung von von 0,2 bis etwa 11,1 kg/ha, vorzugsweise von etwa 0,04 bis etwa 5,6 kg/ha oder geeigneterweise von 1,12 bis 5,6 kg/ha an Acetamid verwendet. In einigen Fällen können niedrigere oder höhere Mengen erforderlich sein. Dem Fachmann bereitet es keinerlei Schwierigkeiten, aufgrund dieser Beschreibung unter Einschluss der obigen Beispiele die optimale aufzubringende Menge in jedem beliebigen besonderen Fall zu bestimmen. 45

Der Begriff «Boden» wird in dieser Beschreibung im weitesten Sinne verwendet, so dass von ihm alle übliche «Böden» umfasst werden. Dieser Begriff betrifft somit eine beliebige Substanz oder ein beliebiges Medium, in dem Vegetation wurzeln und wachsen kann, und umfasst nicht nur Erde, sondern auch Kompost, Dung, Mist, Humus, Sand und dergleichen, die für die Zucht von Pflanzen behandelt werden.