



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 666 890 A5

⑤① Int. Cl.⁴: C 07 C 149/00
A 01 N 35/10

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 1974/87

㉔ Anmeldungsdatum: 19.09.1985

㉔ Patent erteilt: 31.08.1988

㉔ Patentschrift
veröffentlicht: 31.08.1988

㉔ Inhaber:
Chevron Research Company, San Francisco/CA
(US)

㉔ Erfinder:
Luo, Tatao, El Sobrante/CA (US)

㉔ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

㉔ Internationale Anmeldung: PCT/US 85/01786
(En)

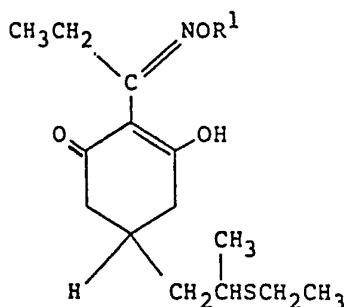
㉔ Internationale Veröffentlichung: WO 87/01699
(En) 26.03.1987

㉔ **2-(1-(3-Chlorallyloxyamino)-alkyliden)-5-alkylthioalkyl-cyclohexan-1,3-dion.**

㉔ 2 -[1 -(3 -Chlorallyloxyanino) propyliden] - 5 -(2
-ethylthiopropyl) -cyclohexan- 1, 3 -dion und Salze
davon zeigen pre- und post-emergent Phytotoxizität und
sind verwendbar als selektive Herbizide gegenüber Grä-
sern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung, welche die Formel



hat, worin R¹ 3-trans-Chlorallyl ist; und verträgliche Salze davon.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Verbindung 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxy-amino)-propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion ist.

3. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung nach Anspruch 1 und ein verträgliches Trägermaterial enthält.

4. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine herbizid wirksame Menge der Verbindung nach Anspruch 2 und ein verträgliches Trägermaterial enthält.

5. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine herbizid wirksame Menge der Verbindung nach Anspruch 1 und ein in der Landwirtschaft verwendetes Öl (crop oil) enthält.

6. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,02 bis 0,6 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1, 0,001 bis 0,15 Gew.-% eines Emulgators, 0,08 bis 2,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels und etwa 95 bis 99 Gew.-% Wasser enthält.

7. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Zusammensetzung etwa 0,25 bis 2 Gew.-% eines in der Landwirtschaft verwendeten Öles enthält.

8. Herbizide Zusammensetzung nach Anspruch 3 in Form eines Konzentrates, dadurch gekennzeichnet, dass sie 23–27 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1, 2 bis 4 Gew.-% eines Emulgators und etwa 70–75 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels enthält.

9. Verfahren zur Kontrolle von grasartigen Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Anwendung einer herbizid wirksamen Menge einer Verbindung nach Anspruch 1 auf das Blätterwerk oder die Wachstumsumgebung der genannten Pflanzen umfasst.

10. Verfahren zur Kontrolle von grasartigen Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Anwendung einer herbizid wirksamen Menge der Verbindung nach Anspruch 2 auf das Blätterwerk oder die Wachstumsumgebung der genannten Pflanzen umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 9 zur Kontrolle von Grasspezies von Fuchsschwanz «foxtail», Bermudagrass «Bermudagrass», wildem Sorghum «volunteer sorghum», breitblättriges Signalgras «broad-leaf signalgrass», Gänsegras «goosegrass», roter Reis «red rice», «Sprangletop», «Johnsongrass» oder wildem Mais «volunteer corn», dadurch gekennzeichnet, dass es die Anwendung einer herbizid wirksamen Menge der Verbindung nach Anspruch 1 auf genannte Grasspezies oder deren Wachstumsumgebung umfasst.

12. Verfahren zur Herstellung der Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Propionyl-

2

5-(2-ethyl-thiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion mit 3-trans-Chlorallyloxyamin unter reaktiven Bedingungen umsetzt, wobei die entsprechende Verbindung der Formel I hergestellt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Verfahren in einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen im Bereich etwa von 0–80 °C ausgeführt wird.

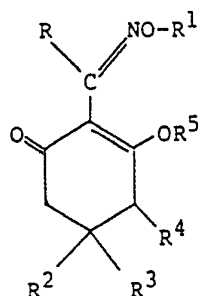
BESCHREIBUNG

Technisches Gebiet

Diese Erfindung bezieht sich auf trans-2-[1-(3-Chlorallylamino)-propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)cyclohexan-1,3-dion und Salze davon, auf deren Herstellung und auf die Verwendung solcher Verbindungen als Herbizide.

Stand der Technik

Im US-Patent Nr. 4 440 566, erteilt am 3. April 1984, werden Verbindungen beschrieben, welche die Formel



haben, worin

R am bevorzugtesten Alkyl oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome ist, am bevorzugtesten Ethyl oder Propyl;

R¹ am bevorzugtesten 3-trans-Chlorallyl oder 4-Chlorbenzyl ist;

R² und R³ vorzugsweise je Alkyl oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome sind, oder einer der Reste R² oder R³ Wasserstoff ist und der andere Alkylthioalkyl mit 2–6 Kohlenstoffatomen ist, am bevorzugtesten sind R² und R³ je Methyl, oder einer der Reste R² oder R³ ist Wasserstoff, und der andere ist 2-Ethylthiopropyl.

Mein Patent lehrt auch, dass diese Verbindungen herbizide Aktivität gegenüber Gräsern zeigen und sicher sind mit Bezug auf breitblättrige Nutzpflanzen.

Darstellung der Erfindung

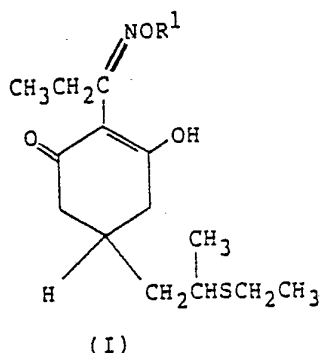
Es ist jetzt gefunden worden, dass eine der Verbindungen (d.h. siehe die untenstehende Formel I, worin R Ethyl ist), welche unter das US-PS Nr. 4 440 566 fällt, überraschenderweise eine überlegene herbizide Aktivität zeigt, verglichen mit anderen Verbindungen, einschliesslich deren Homologen, worin R Propyl ist. Dies ist speziell überraschend, weil ein solches Homologes, worin R Propyl ist, ein sehr gutes Herbizid ist.

Die vorliegende Verbindung zeigt sowohl eine pre-emergence Aktivität als auch eine hervorragende post-emergence herbizide Aktivität gegenüber «Bermudagrass», Fuchsschwanz «foxtail», «crabgrass», wilder Mais «volunteer corn», wildes Sorghum «volunteer sorghum», «barnyardgrass», breitblättriges Signalgras «broad-leaf signalgrass», Gänsegras «goosegrass», roter Reis «red rice», «sprangletop», versamendes Johnsongras «seedling Johnsongrass» und «Rhizone Johnsongrass».

Die Verbindung der Formel I zeigt eine hervorragende Phytotoxizität gegenüber Gräsern bei sogar sehr geringen Anwendungsmengen, und sie kann sicher mit Bezug auf breitblättrige Nutzpflanzen bei solchen Mengen angewendet wer-

den. Demgemäss ist die vorliegende Verbindung speziell brauchbar zur Kontrolle von grasartigen Unkräutern in breitblättrigen Nutzpflanzen, und sie ist speziell brauchbar, um grasartige Unkräuter in Sojabohnenpflanzen zu kontrollieren.

Die Verbindung der vorliegenden Erfindung kann durch die folgende Formel dargestellt werden:



worin R^1 3-trans-Chlorallyl ist.

Die Erfindung umfasst ebenfalls verträgliche Salze der Verbindung der Formel I.

Wie gut ersichtlich ist, existieren Verbindungen von der Natur der Formel I als Tautomere. Die Verbindungen haben auch zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, und sie können auch als optische Isomere existieren. Die obige Formel soll auch die jeweiligen tautomeren Formen wie auch die einzelnen optischen Isomeren wie auch Gemische davon umfassen, und die jeweiligen Tautomere und optischen Isomere wie auch Gemische davon werden von der Erfindung umfasst.

Gemäss einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung eine herbizide Zusammensetzung zur Verfügung, welche ein verträgliches Trägermaterial und eine herbizid wirksame Menge der Verbindung(en) der Erfindung oder Gemische davon enthält.

Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Verhinderung oder zur Kontrolle des Wachstums von ungewünschter grasartiger Vegetation zur Verfügung, welches die Behandlung des Wachstumsmediums und/oder des Blätterwerkes solcher Vegetation mit einer herbizid wirksamen Menge der Verbindung(en) der Erfindung oder Gemischen davon umfasst.

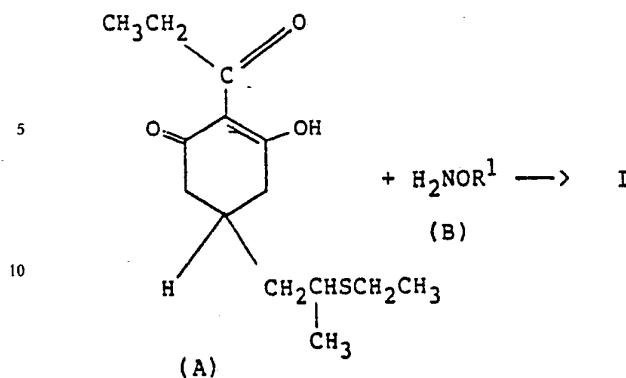
Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums zur Verfügung, welches die Behandlung des Wachstumsmediums und/oder des Blätterwerkes solcher Vegetation mit einer pflanzenwachstumsregulierenden wirksamen Menge der Verbindung(en) der Erfindung oder Gemischen davon umfasst, wirksam, um das normale Wachstumsverhalten der genannten Pflanzen zu ändern.

Die vorliegende Erfindung stellt auch chemische Zwischenprodukte und Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Erfindung zur Verfügung.

Die Erfindung wird hierin weiter unten näher beschrieben.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Verbindung der Formel I kann bequem hergestellt werden mittels dem folgenden schematisch dargestellten Verfahren:



15 worin R^1 3-trans-Chlorallyl ist.

Dieses Verfahren kann bequem ausgeführt werden mittels Kontaktieren der Verbindung (A) mit 3-trans-Chlorallyloxyamin (B), vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel.

20 Typischerweise wird dieses Verfahren bei Temperaturen im Bereich etwa von 0–80 °C, vorzugsweise etwa von 20–40 °C, während etwa von 1–48 Stunden, vorzugsweise etwa von 4–12 Stunden, ausgeführt, unter Verwendung etwa von 1–2, vorzugsweise 1,05 bis 1,2 Mol, an 3-trans-Chlorallyloxyamin (B) pro Mol an Verbindung (A). Geeignete inerte organische Lösungsmittel, welche verwendet werden können, umfassen z.B. niedere Alkanole, z.B. Methanol, Ethanol, Ether, z.B. Ethylether; Methylenchlorid. Zweiphasen-Wasser und unmischbares organisches Lösungsmittel (z.B. Hexan) und ähnliches, und verträgliche Gemische davon, können auch verwendet werden.

Trans-chlorallyloxyamin ist eine bekannte Verbindung und kann mittels bekannten Verfahren hergestellt werden, wie etwa z.B. jenen, welche in meinem US-Patent Nr. 4 440 566 beschrieben sind. Bequemerweise kann ein Hydrochloridsalz von trans-Chlorallyloxyamin verwendet werden mittels Neutralisierung des Salzes mit einem Alkalimetalloxid, in situ.

Die Ausgangsmaterialien der Formel (A) können hergestellt werden via das allgemeine Verfahren, welches in meinem US-Patent Nr. 4 440 566 beschrieben ist.

Die verträglichen Salze der Formel (I) können mittels herkömmlichen Verfahren hergestellt werden, z.B. via die Reaktion der Verbindung der Formel I mit einer Base, wie etwa beispielweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und ähnliches, welche das gewünschte Kation hat. Weitere Variationen im Salzkation können auch bewirkt werden via Ionenaustausch mit einem Ionenaustauschharz, welches das gewünschte Kation hat.

Das Reaktionsprodukt kann aus seinem Reaktionsproduktgemisch mittels irgendeinem geeigneten Separations- und Reinigungs-Verfahren gewonnen werden, wie etwa beispielsweise Chromatographie. Geeignete Separations- und Reinigungsverfahren sind z.B. in den hierin weiter unten folgenden Beispielen illustriert.

Im allgemeinen werden die weiter oben beschriebenen Reaktionen als flüssige Phase-Reaktion ausgeführt, und deswegen ist im allgemeinen der Druck nicht signifikant, ausgenommen, dass er die Temperatur (Siedepunkt) beeinflusst, wenn die Reaktionen unter Rückfluss durchgeführt werden. Daher werden diese Reaktionen im allgemeinen bei Drücken etwa von 300–3000 mm Quecksilber durchgeführt, und bequemerweise werden sie bei etwa atmosphärischem oder umgebendem Druck durchgeführt.

Es sollte auch festgehalten werden, dass, wenn typische oder bevorzugte Verfahrensbedingungen (z.B. Reaktionstemperaturen, Zeiten, Molverhältnisse von Reaktanten, Lösungsmittel usw.) gegeben worden sind, auch andere Verfahrensbe-

dingungen verwendet werden können. Optimale Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur, Reaktionszeit, Molverhältnisse, Lösungsmittel usw.) können mit den verwendeten speziellen Reagenzien oder organischen Lösungsmitteln variieren, aber sie können mittels Routineoptimalisierungsverfahren bestimmt werden.

Wenn optisch isomere Gemische erhalten werden, dann können die jeweiligen optischen Instrumente erhalten werden mittels herkömmlichen Auflösungsverfahren. Geometrische Isomere können mittels herkömmlichen Separationsverfahren aufgetrennt werden, welche vom Unterschied der physikalischen Eigenschaften zwischen den geometrischen Isomeren abhängen. Jedoch ist es im allgemeinen bevorzugt, das gewünschte isomere Ausgangsmaterial in der Reaktion zu verwenden.

Definitionen

Hierin verwendet haben die folgenden Ausdrücke die folgenden Bedeutungen, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil ausgesagt wird:

Der Ausdruck «verträgliche Salze» bezieht sich auf Salze, welche nicht signifikant nachteilig die herbiziden Eigenschaften der verwandten Verbindung ändern. Geeignete Salze umfassen kationische Salze, wie etwa beispielsweise die kationischen Salze von Lithium, Natrium, Kalium, Erdalkalimetalle, Kupfer, Zink, Ammoniak, quaternäre Ammoniumsalze und ähnliches. Der Ausdruck «Raumtemperatur» oder «umgebende Temperatur» bezieht sich auf etwa 20–25 °C.

Gewerbliche Verwertbarkeit

Die Verbindung der Formel I und deren Salze zeigen sowohl pre- als auch post-emergent herbizide Aktivität, und sie zeigen speziell gute herbizide Aktivität gegenüber Gräsern. Die Verbindungen zeigen speziell gute Phytotoxizität gegenüber Fuchsschwanz «foxtail», «Bermudagrass», «crabgrass», «rhizone Johnsongrass» und wilder Mais «volunteer corn», welches Unkrautspesies sind, welche im allgemeinen sehr schwer zu kontrollieren sind.

Für post-emergent Anwendungen werden die herbiziden Verbindungen im allgemeinen direkt auf das Blätterwerk oder andere Pflanzenteile angewendet. Für pre-emergent Anwendungen werden die herbiziden Verbindungen auf das Wachstumsmedium oder auf das voraussichtliche Wachstumsmedium für die Pflanze angewendet. Die optimale Menge an herbizider Verbindung oder Zusammensetzung variiert mit den speziellen Pflanzenspezies, und dem Ausmass des Pflanzenwachstums, wenn überhaupt, und dem speziellen Teil der Pflanze, welcher kontaktiert wird, und dem Ausmass des Kontaktes. Die optimale Dosierung kann auch mit dem allgemeinen Ort, oder der Umgebung (z.B. geschützte Gegenden, wie etwa Treibhäuser, verglichen mit ausgesetzten Gegenden, wie etwa Felder), und dem Typ und Grad an gewünschter Kontrolle variieren. Im allgemeinen werden sowohl für pre- als auch post-emergent Kontrolle die erfindungsgemässen Verbindungen in Mengen etwa von 0,02 bis 60 kg/ha, vorzugsweise etwa von 0,02 bis 10 kg/ha, angewendet.

Auch wenn in der Theorie die Verbindungen unverdünnt angewendet werden können, werden sie in der aktuellen Praxis im allgemeinen als eine Zusammensetzung oder Formulierung angewendet, enthaltend eine wirksame Menge der Verbindung(en) und ein annehmbares Trägermaterial. Ein annehmbares oder verträgliches Trägermaterial (landwirtschaftlich annehmbares Trägermaterial) ist ein solches, welches nicht signifikant nachteilig den gewünschten biologischen Effekt beeinflusst, welcher durch die aktiven Verbindungen erreicht wird, ausgenommen, dass es Verdünnungszwecken dient. Typischerweise enthält die Zusammensetzung etwa von 0,05 bis 95 Gew.-% der Verbindung der Formel I

oder Gemische davon. Konzentrate können auch gemacht werden, welche hohe Konzentrationen haben, die für eine Verdünnung vorgängig der Anwendung vorgesehen sind. Das Trägermaterial kann fest oder flüssig oder ein Aerosol sein. Die jeweiligen Zusammensetzungen können die Form von Körnchen, Pulvern, Stäuben, Lösungen, Emulsionen, Aufschlämmungen, Aerosolen und ähnlichem haben.

Geeignete feste Trägermaterialien, welche verwendet werden können, umfassen z.B. natürliche Tonerden (wie etwa Kaolin, Attapulgit, Montmorillonit usw.), Talke, Pyrophyllit, diatomenartiges Silika, synthetisch feines Silika, Kalziumaluminosilikat, Trikalziumphosphat und ähnliches. Ebenfalls können organische Materialien, wie etwa beispielsweise Walnusschalenmehl, Baumwollsamenschalen, Weizenmehl, Holzmehl, Holzzrindenmehl und ähnliches als Trägermaterialien verwendet werden. Geeignete flüssige Verdünnungsmittel, welche verwendet werden können, umfassen z.B. Wasser, organische Lösungsmittel (z.B. Kohlenwasserstoffe, wie etwa Benzol, Toluol, Dimethylsulfoxid, Kerosin, Dieseltreibstoff, Treibstofföl, Petroleumnaphtha usw.) und ähnliches. Geeignete Aerosolträgermaterialien, welche verwendet werden können, umfassen herkömmliche Aerosolträgermaterialien wie etwa halogenierte Alkane usw.

Die Zusammensetzung kann auch verschiedene chemische Beschleuniger und oberflächenaktive Mittel enthalten, welche die Geschwindigkeit des Transportes der aktiven Verbindung in das Pflanzengewebe begünstigen, wie etwa beispielsweise organische Lösungsmittel, Benetzungsmittel und Öle, und im Falle von Zusammensetzungen, welche für pre-emergent Anwendung vorgesehen sind, können Mittel enthalten sein, welche die Auslaugbarkeit der Verbindung reduzieren oder anderweitig die Erdestabilität begünstigen. In der Landwirtschaft verwendete Öle (crop oils), wie etwa beispielsweise Sojabohnenöle, Paraffinöle und olefinische Öle, sind speziell vorteilhaft als Trägermaterialien oder Additive, indem sie die Phytotoxizität begünstigen.

Die Zusammensetzung kann auch verschiedene verträgliche Hilfsstoffe, Stabilisatoren, Konditionierungsmittel, Insektizide, Fungizide und falls gewünscht weitere herbizid aktive Verbindungen enthalten.

Eine bequeme Konzentratformulierung, welche verwendet werden kann, umfasst 23–27 Gew.-% des aktiven Herbizides der Erfindung, 2–4 Gew.-% eines Emulgators, z.B. Kalziumalkylbenzolsulfonate, Octylphenoethoxylat usw., oder Gemische davon, und etwa 70–75% organisches Lösungsmittel, z.B. Xylol usw. Das Konzentrat wird mit Wasser vermischt, und vorzugsweise mit einem in der Landwirtschaft verwendeten Öl, vorgängig der Anwendung, und es wird als eine Wasseremulsion angewendet, enthaltend etwa 0,5 bis 2% eines in der Landwirtschaft verwendeten Öles, z.B. Sojabohnenöle, und paraffinische Öle und olefinische Öle. Bequemerweise wird das Herbizid als Wasseremulsion angewendet, enthaltend etwa 0,02 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,07 bis 0,15 Gew.-%, des Herbizides der Erfindung; etwa 0,001 bis 0,01 Gew.-% eines Emulgators; etwa 0,08 bis 2,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels, und etwa 95–99 Gew.-% Wasser. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung auch etwa 0,25 bis 2 Gew.-% eines in der Landwirtschaft verwendeten Öles. Die Anwendungszusammensetzung kann bequem hergestellt werden mittels Vermischen der Konzentratformulierung mit etwa ¼ bis ½ der gewünschten Menge an Wasser. Anschliessend wird das in der Landwirtschaft verwendete Öl und die restliche Menge an Wasser hinzugegeben. Wenn kein in der Landwirtschaft verwendetes Öl verwendet wird, dann werden das Wasser und die Konzentratformulierung einfach miteinander vermischt.

Ein weiteres Verständnis der Erfindung kann man in den folgenden nichtbegrenzenden Präparat(en) und Beispiel(en)

haben. Hierin, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil gemeint ist, beziehen sich alle Temperaturen und Temperaturbereiche auf das Celsiussystem, und der Ausdruck «Umgebungstemperatur» oder «Raumtemperatur» bezieht sich auf etwa 20–25 °C. Der Ausdruck «Prozent» oder «%» bezieht sich auf Gewichtsprozent, und der Ausdruck «Mol» oder «Mole» bezieht sich auf Gramm Mole. Der Ausdruck «Equivalent» bezieht sich auf eine Menge an Reagenz gleichwertig an Molen, auf die Mole des vorausgegangenen oder nachfolgenden Reaktanten, welcher in diesem Beispiel erwähnt ist, und zwar in begrenzten Molen oder begrenztem Gewicht oder Volumen. Wenn angegeben, wurden das protonmagnetische Resonanzspektrum (p.m.r. oder NMR) bei 60 MHz bestimmt, und die Signale wurden als Singlets (s), breite Singlets (bs), Doublets (d), Doppel-Doublets (dd), Triplets (t), Doppel-Triplets (dt), Quartets (q) und Multiplets (m) bezeichnet; und cps bezieht sich auf Umdrehungen pro Sekunde. Wenn notwendig wurden auch Beispiele wiederholt, um weiteres Ausgangsmaterial für nachfolgende Beispiele zur Verfügung zu stellen.

Beispiel 1

Trans-2-[1-(3-chlorallyloxyamino)-propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion

In diesem Beispiel wurden 17,2 g (0,0636 Mol) an 2-Propionyl-5-(2-ethylthiopropyl)cyclohexan-1,3-dion; 0,9 g (0,0153 Mol) an Essigsäure, und 10,9 g (0,0757 Mol) an 3-trans-Chlorallyloxyamin in 35 ml an Wasser zu 20 ml an Hexan hinzugegeben und gerührt. Wässriges 5 Gew.-%iges Natriumhydroxid wurde langsam während etwa 15 Minuten hinzugegeben, bis 3,0 g (0,0757 m plus geringer Überschuss) an Natriumhydroxid hinzugegeben worden waren – pH des Reaktionsgemisches etwa 6. Das Gemisch wurde erwärmt und auf 40 °C während 2½ Stunden gehalten und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die organische (d.h. Hexan) Phase wurde abgetrennt und mit 10 ml an wässriger 5 Gew.-%iger Chlorwasserstoffsäure gewaschen, und anschliessend wurde 6,25 Gew.-%iges Natriumhydroxid bis zu pH 12 hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 25 ml an Hexan vermischt, und der pH wurde auf 5,4 mittels tropfenweiser Hinzugabe an wässriger 36 Gew.-%iger Chlorwasserstoffsäure über einem Eisbad eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschliessend mittels Verdampfung konzentriert, ergebend 18,0 g von einem rohen Produkt. Das rohe Produkt wurde mittels Säulenchromatographie über Silicagel gereinigt, wobei mit Hexan:Methylenchlorid eluiert wurde, wobei die gereinigte Titelverbindung als ein Öl erhalten wurde.

Elementaranalyse

Kohlenstoff: berechnet 56,73%, gefunden 56,63%
Wasserstoff: berechnet 7,28%, gefunden 7,55%
Stickstoff: berechnet 3,89%, gefunden 3,55%

Beispiel 2

Natrium 2-[1-(3-trans-chlorallyloxyamino)-propyliden-3-oxo-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohex-1-en-1-olat

Dieses Beispiel illustriert ein Verfahren, welches verwendet werden kann, um die Titelverbindung herzustellen. Eine Lösung, enthaltend 0,01 Mol an Natriumhydroxid, gelöst in 2 ml an Wasser, wurde zu einer Lösung, enthaltend 0,01 Mol an 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxyamino)-propyliden-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nachdem die Reaktion beendet war, wurden die Lösungsmittel unter Vakuum abgedampft, wobei man das

1-Hydroxynatriumsalz von 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxyamino)-propyliden-3-oxo-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohex-1-en-1-ol erhielt.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde die Titelverbindung von Beispiel 1, d.h. 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxyamino)-propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion, getestet, unter Verwendung der hierin weiter unten beschriebenen Verfahren für die pre-emergent und die post-emergent phytotoxische Aktivität gegenüber einer Vielzahl von Gräsern und breitblättrigen Pflanzen, einschliesslich eine Getreidepflanze (grain crop) und eine breitblättrige Erntepflanze (broad-leaf crop).

Pre-emergent herbizider Test

Die pre-emergence herbizide Aktivität wurde in der folgenden Art bestimmt.

Testlösungen der jeweiligen Verbindungen wurden wie folgt hergestellt:

355,5 mg der Testverbindung wurden in 15 ml an Aceton gelöst. 2 ml an Aceton, enthaltend 110 mg eines nichtionischen Oberflächenmittels, wurden zur Lösung hinzugegeben. 12 ml dieser Vorratslösung wurden anschliessend zu 47,7 ml an Wasser hinzugegeben, welches das gleiche nichtionische Oberflächenmittel bei einer Konzentration von 625 mg/l enthielt.

Das Saatgut der Testvegetation wurde in einen Topf von Erde gepflanzt, und die Testlösung wurde einheitlich auf die Erdoberfläche gesprüht bei einer Testverbindungsdosis von 27,5 Mikrogramm/cm², wenn nichts anderes in den folgenden Tabellen angegeben ist. Der Topf wurde gewässert und in ein Gewächshaus gestellt. Der Topf wurde hin und wieder gewässert, und bezüglich dem Hervortreten der Sämlinge, der Gesundheit der hervortretenden Sämlinge usw. während einer dreiwöchigen Zeitspanne beobachtet. Am Ende dieser Zeitspanne wurde die herbizide Wirksamkeit der Verbindung gewertet, basierend auf den physiologischen Beobachtungen. Eine 0–100 Skala wurde verwendet, wobei 0 keine Phytotoxizität darstellt, und 100 die totale Abtötung darstellt. Die Resultate von diesen Tests sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Post-emergent herbizider Test

Die Testverbindung wurde in derselben Art und Weise formuliert, wie weiter oben für den pre-emergent Test beschrieben. Diese Formulierung wurde einheitlich auf zwei gleiche Töpfe gesprüht, welche 2–3 Inch grosse Pflanzen (ausgenommen wilder Hafer «wild oats», Sojabohne «soybean» und Wassergras «watergrass», welche 3–4 Inch gross waren) enthielten (ungefähr 15–25 Pflanzen pro Topf), bei einer Testverbindungsdosis von 27,5 Mikrogramm/cm², wenn nichts anderes in den folgenden Tabellen angegeben ist. Nachdem die Pflanzen trocken waren, wurden sie in ein Gewächshaus gestellt und anschliessend hin und wieder an ihrer Basis bei Bedarf gewässert. Die Pflanzen wurden periodisch bezüglich der phytotoxischen Effekte und der physiologischen und morphologischen Reaktionen auf die Behandlung beobachtet. Nach 3 Wochen wurde die herbizide Wirksamkeit der Verbindung gewertet, basierend auf diesen Beobachtungen. Eine 0–100 Skala wurde verwendet, wobei 0 keine Phytotoxizität darstellt, und 100 eine vollständige Abtötung darstellt. Die Resultate dieser Tests sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 1
Pre-emergence herbizide Aktivität
Anwendungsmenge: 27,5 Mikrogramm/cm², wenn nichts anderes angegeben

Verbindung Nr.	breitblättrige Pflanzen % Phytotoxizität				Gräser % Phytotoxizität			
	Lambsquarter	Mustard	Pigweed	Soybean	Barnyard Grass	Crabgrass	Wild Oats	Rice
1	25	30	25	30	100	100	100	100

Tabelle 2
Post-emergence herbizide Aktivität
Anwendungsmenge: 27,5 Mikrogramm/cm², wenn nichts anderes angegeben

Verbindung Nr.	breitblättrige Pflanzen % Phytotoxizität				Gräser % Phytotoxizität			
	Lambsquarter	Mustard	Pigweed	Soybean	Barnyard Grass	Crabgrass	Wild Oats	Rice
1	30	45	40	40	100	100	100	100

20

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde die Titelverbindung von Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung, («1») bezüglich der post-emergence herbiziden Aktivität bei mässig geringen Dosierungsmengen nebeneinander mit dessen Butyliden-Homologen, d.h. trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion, getestet.

Die Tests wurden in der gleichen Art und Weise durchgeführt, wie im Beispiel 2 hierin weiter oben beschrieben, mit der Ausnahme, dass die in Tabelle 3 angegebenen Anwen-

dungsmengen verwendet wurden und 4 Wiederholungstöpfe anstelle von 2 pro Test verwendet wurden. Das durchschnittliche Resultat der vier Wiederholungen ist in der hierin weiter unten folgenden Tabelle 3 angegeben, wobei 0 keine Phytotoxizität angibt, und 100 eine vollständige Abtötung darstellt. Im allgemeinen werden Phytotoxizitäten unterhalb etwa 20–30% als nicht bedeutungsvoll betrachtet, weil die Pflanze typischerweise aus dieser Menge an Schädigung weiter wachsen kann.

30

Tabelle 3
Post-emergence herbizide Aktivität
Mässig geringe Dosierungstests

Verbindung Nr.*	Dosierung γ/cm ^{2**}	breitblättrige Pflanzen % Phytotoxizität				Gräser % Phytotoxizität			
		Lambs-quarter	Mustard	Pigweed	Soybean	Crabgrass	Barnyard Grass	Wild Oats	Rice
1	1,8	0	3	0	7	100	100	98	98
1	0,7	0	0	0	2	100	100	80	85
C-1	1,8	0	0	0	N.T.	87	100	95	97
C-1	0,7	0	0	0	N.T.	60	98	80	87

N.T. = Nicht geprüft, aber basierend auf anderen Tests ist die Vergleichsverbindung auch sicher mit Bezug auf Sojabohnen bei dieser Dosierungsmenge.

1 = trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion

C-1 = trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion

**γ/cm² = Mikrogramm pro Quadratcentimeter

Wie aus der Tabelle 3 ersehen werden kann, war die Verbindung 1 der Vergleichsverbindung C-1 wesentlich überlegen gegenüber «crabgrass», sogar bei mässig geringen Dosierungen. Die Überlegenheit von Verbindung 1 wird noch offensichtlicher bei geringen Dosierungen, welche im unten folgenden Beispiel 4 verwendet wurden.

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde die Titelverbindung («1») bezüglich der post-emergence herbiziden Aktivität bei sehr geringer Dosierungsmenge nebeneinander mit trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion («C-1») und dem im Handel erhältlichen herbi-

55

ziden Sethoxdm («C-2») (d.h. 2-[1-(Ethoxyamino)-butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion gegenüber einer erweiterten Liste an Unkrautgräsern getestet.

60

Diese Tests wurden in der gleichen Art und Weise durchgeführt, wie im Beispiel 3 hierin weiter oben beschrieben, mit der Ausnahme, dass die in Tabelle 4 angegebenen Dosierungen verwendet wurden. Die Resultate dieses Testens sind in der Tabelle 4 zusammengefasst, wobei 0 keine Phytotoxizität angibt, und 100 eine vollständige Abtötung angibt. Im allgemeinen werden Phytotoxizitäten unterhalb etwa 20–30% als nicht bedeutungsvoll betrachtet, weil die Pflanze typischerweise aus dieser Menge an Schädigung weiterwachsen kann.

65

Tabelle 4
Post-emergence herbizide Aktivität
Geringe Dosierungstests

Verbindung Nr.*	Dosierung g/cm ² *	breitblättrige Pflanzen % Phytotoxizität			Rhizome Johnsongrass	Gräser % Phytotoxizität		Soybean	Rice
		Crabgrass	Barnyard grass	Wild Oats		Yellow Foxtail	Yellow Nutsedge		
1	0,28	71	99	66	99	99	0	0	93
1	0,11	63	90	46	92	92	0	0	83
1	0,05	40	60	6	63	63	0	0	71
1	0,02	5	8	0	21	21	0	0	1
C-1	0,28	55	96	60	68	80	0	0	78
C-1	0,11	25	70	43	43	53	0	0	70
C-1	0,05	15	40	26	21	40	0	0	40
C-1	0,02	0	8	0	0	0	0	0	10
C-2	0,28	53	80	36	73	68	0	0	63
C-2	0,11	16	68	16	31	48	0	0	41
C-2	0,05	10	20	0	0	10	0	0	10
C-2	0,02	0	0	0	0	0	0	0	0

Wie aus der Tabelle 4 ersehen werden kann, mit der Ausnahme von wildem Hafer «wild oats» und «yellow nutsedge», war die Verbindung 1 der Vergleichsverbindung C-1 überlegen mit Bezug auf jede der anderen getesteten Unkraut-spezies. Die Verbindungen 1 und C-1 waren etwa equivalent mit Bezug auf wilden Hafer «wild oats», und beide Verbindungen waren inaktiv bei diesen Dosierungsmengen gegenüber «yellow nutsedge». Die Verbindungen 1 und C-1 waren beide der Verbindung C-2 überlegen.

Was die erforderliche Dosierung betrifft, um equivalente Reaktionen hervorzurufen, ist eine Anwendungsmenge der Verbindung 1 von 0,11 g/cm² etwa equivalent einer Anwendungsmenge der Verbindung C-1 von 0,28 g/cm², um «crab-

grass» und «barnyardgrass» zu kontrollieren. Eine Anwendungsmenge der Verbindung 1 von 0,05 g/cm² war etwa equivalent einer Anwendungsmenge der Verbindung C-1 von 0,28 g/cm², um gelben Fuchsschwanz «yellow foxtail» zu kontrollieren, und eine Anwendungsmenge der Verbindung 1 von 0,11 g/cm² war überlegen einer Anwendungsmenge der Verbindung C-1 von 0,28 g/cm², um «Johnsongrass» zu kontrollieren.

Es ist offensichtlich, dass viele Modifikationen und Variationen der hierin weiter oben und weiter unten beschriebenen Erfindung gemacht werden können, ohne das Wesen und den Bereich davon zu verlassen.