



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **202 102**

Int.Cl.³ 3(51) A 01 N 57/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21)	AP A 01 N / 235 413 0	(22)	04.12.81	(44)	31.08.83
(31)	212,921; 324,283; 324,284	(32)	04.12.80; 25.11.81; 25.11.81	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) BLACKMORE LARGE, GEORGE;US:
(73) STAUFFER CHEMICAL COMPANY; CONNECTICUT, US
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60006/12/39 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) BIOLOGISCH AKTIVE ZUSAMMENSETZUNG

(57) Die Erfindung betrifft eine biologisch aktive Zusammensetzung zur Regulierung des Pflanzenwachstums. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuartigen Zusammensetzung, die sowohl zur Wachstumsregulierung von Kulturpflanzen als auch zur Bekämpfung unerwünschter Vegetation angewandt werden kann. Erfindungsgemäss werden als Wirkstoff in den neuen biologischen Zusammensetzungen neuartige Trialkylsulfoniumsalze von N-Phosphonomethylglyzin mit der Formel I angewandt, in welcher R ein C₁ bis C₃-Alkyl bedeutet oder R = R¹, R² oder R³ ist und C₁ bis C₆-Alkyl bedeutet, wobei nicht mehr als zwei der Substituenten R¹, R² oder R³ identisch sind und n für Null oder 1 steht. Die Verbindungen sind brauchbar als Regulatoren des natürlichen Wachstums oder der natürlichen Entwicklung von Pflanzen sowie als Herbizide. Formel I

235413 0 -1-

Berlin, den 11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

Biologisch aktive Zusammensetzung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine biologisch aktive Zusammensetzung für die Anwendung zur Regulierung des natürlichen Wachstums oder der Entwicklung von Pflanzen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die chemische Behandlung von Pflanzen mit dem Ziel, deren natürliches Wachstum oder deren Entwicklung zum Zwecke der Förderung verschiedener landwirtschaftlicher oder gärtnerischer Eignungsmerkmale wie auch zur Bekämpfung von unerwünschten Vegetation zu verändern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In landwirtschaftlichen und gärtnerischen Fachkreisen ist es wohlbekannt, daß verschiedene Merkmale des Pflanzenwachstums zwecks Erreichung einer ganzen Reihe von Nutzwirkungen modifiziert oder reguliert werden können.

So kann beispielsweise durch eine Reihe von Behandlungsarten eine nutzbringende Defoliation der Pflanze, d. h. das Hemmen weiteren Blattwachstums bei ungehinderter Weiterentwicklung produktiver Pflanzenteile, hervorgerufen werden. Im Ergebnis dessen zeigen die produktiven Teile zusätzliches Wachstum und nachfolgende Erntearbeiten werden erleichtert. Defoliationsmittel sind insbesondere bei Flachs, Baumwolle, Bohnenkulturen sowie anderen Kulturen ähnlicher Natur von Nutzen. Obwohl die Defoliation einem Abtöten der Blätter entspricht, ist damit keine Herbizidwirkung per se gegeben, da der Pflanzenrückstand nicht ge-

235413 0 -2-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

schädigt ist. Ist eine Defoliation beabsichtigt, dann ist ein Abtöten der behandelten Pflanzen in der Tat unerwünscht, da die Blätter an der toten Pflanze haften bleiben.

Eine weitere Wirkung von Pflanzenwachstumsregulatoren besteht in der allgemeinen Verlangsamung des vegetativen Wachstums. Diese Wirkung eröffnet ein breites Spektrum von Nutzenanwendungen. Bei bestimmten Pflanzen bewirkt sie eine Verminderung oder Aufhebung der normalen Apikaldominanz und führt so zu einem kürzeren Hauptstengel und verstärkter seitlicher Verzweigung. Diese Veränderung des natürlichen Wachstums oder der natürlichen Entwicklung bewirkt kleinere, buschigere Pflanzen, die häufig eine gesteigerte Trockenheits- und Schädlingsresistenz aufweisen. Insbesondere erwünscht ist die Einschränkung des vegetativen Wachstums bei Sportrasengräsern. Wird das Längenwachstum solcher Gräser eingeschränkt, dann verstärkt sich das Wurzelwachstum, es entsteht ein dichter, kräftiger Rasen. Die Wachstumsverzögerung der Sportrasengräser dient darüber hinaus zur Vergrößerung der Intervalle zwischen den Schnitten der Rasen, Golfplätze und ähnlichen Grasflächen.

Bei vielen Pflanzenarten wie etwa Silagekulturen, Kartoffeln, Zuckerrohr, Rüben, Trauben, Melonen und Obstbäumen resultiert die Verzögerung des vegetativen Wachstums in einer Steigerung des Kohlenhydratgehaltes der Pflanzen zur Ernte. Es wird angenommen, daß bei Verzögerung oder Einschränkung derartigen Wachstums im geeigneten Entwicklungsstadium eine geringere Menge der für das vegetative Wachstum zur Verfügung stehenden Kohlenhydrate verbraucht wird, woraus sich ein erhöhter Stärke- und/oder Saccharosegehalt ergibt. Die Hemmung des vegetativen Wachstums bei Obstbäumen zeigt

235413 0

-3-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

sich in kürzeren Zweigen und fülligerer Gestalt, häufig hat sie ein geringeres Längenwachstum zur Folge. Diese Faktoren fördern die Zugänglichkeit im Obstgarten und vereinfachen die Erntearbeiten.

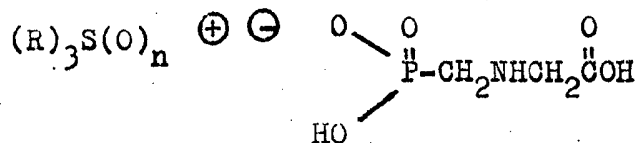
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuartigen biologischen Zusammensetzung, die zur Wachstumsregulierung von Kulturpflanzen und zur Bekämpfung unerwünschter Vegetation angewandt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit pflanzenwachstumsregulierenden Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in biologisch aktiven Zusammensetzungen geeignet sind.

Es ist herausgefunden worden, daß neuartige Trialkylsulfoniumsalze von N-Phosphonomethylglyzin sowohl bei der Regulierung des Wachstums oder der Entwicklung von Pflanzen als auch bei der Bekämpfung unerwünschter Vegetation von Nutzen sind. Diese Salze haben die Formel



wobei R C₁-C₃-Alkyl bedeutet oder R = R¹, R² oder R³ ist und C₁-C₆-Alkyl bedeutet, wobei nicht mehr als zwei der

235413 0

-4-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

Substituenten R^1 , R^2 oder R^3 identisch sind und n für Null oder 1 steht.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich darüber hinaus auf ein Verfahren zur Wachstums- oder Entwicklungsregulierung von Pflanzen. Das Verfahren besteht aus der Behandlung der Pflanzen mit einer wirksamen, pflanzenregulierenden, nichtletalen Menge der oben genannten Verbindungen sowie aus einem Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschter Vegetation in Form einer Nachauflaufbehandlung dieser Vegetation mit einer herbizid wirksamen Menge der genannten Verbindungen.

Im vorliegenden Text bezeichnet der Begriff "natürliches Wachstum oder natürliche Entwicklung" den normalen Lebenszyklus einer Pflanze entsprechend ihrer genetischen Ausstattung und in Übereinstimmung mit ihrer Umwelt sowie bei Fehlen künstlicher äußerer Einflüsse. Eine bevorzugte Nutzanwendung der vorliegenden Verbindungen besteht in der Steigerung des Saccharosegehaltes von Feldbau-Zuckerrohr und Sorghum. Der Begriff "regulierend" bezeichnet im vorliegenden Text jegliche durch chemische Mittel hervorgerufene zeitweilige oder andauernde Modifikation oder Variation des normalen Lebensablaufes bis knapp vor dem Abtöten der Pflanze.

Der Begriff "herbizid wirksame Menge" bezeichnet jedwede Menge der hier offenbarten Verbindungen, die eine Pflanze oder Teile einer Pflanze abtöten kann. Mit "Pflanze" sind keimende Samen, auflaufende Sämlinge und etablierte Vegetation einschließlich Wurzeln und oberirdischer Teile gemeint. Zu den herbiziden Wirkungen gehören Abtötung,

235413 0 -5-

11.8.1982

AP A 01 N/238 413/0

60 006/12

Defoliation, Desikkation, Stauchung, Blattverbrennung und Verzweigung. Herbizide Wirkungen werden generell bei höheren Aufwandmengen als wachstumsregulierende Wirkungen erzielt.

Der Begriff "Alkyl" wird im vorliegenden Text zusammenfassend für geradkettige und verzweigt-kettige Alkylgruppen verwendet. Der angegebene Kohlenstoffatom-Bereich beinhaltet seine oberen und unteren Grenzwerte.

Gemäß vorliegender Erfindung erfolgt eine Wachstums- oder Entwicklungsregulierung von Pflanzen durch Ausbringung einer Verbindung obiger Formel bzw. der Formulierung einer solchen Verbindung direkt an die Pflanze oder irgendwelche ihrer oberirdischen Teile ungefähr 4 bis 10 Wochen vor der Ernte. Bei sorgfältig kontrollierter Applikation kann eine wachstumsregulierende Wirkung ohne herbizide Ergebnisse erzielt werden. Die wirksame Dosis variiert nicht nur in Abhängigkeit von dem für die Behandlung ausgewählten speziellen Material, sondern auch in Abhängigkeit von der zu erreichenden regulatorischen Wirkung der zu behandelnden Pflanzenart und deren Entwicklungsstadium sowie in Abhängigkeit davon, ob eine bleibende oder vorübergehende Wirkung beabsichtigt ist. Andere die Bestimmung der geeigneten pflanzenregulierenden Menge beeinflussende Faktoren beinhalten die Applikationsweise und die Wetterbedingungen wie etwa Temperatur oder Niederschlag. Die Wachstumsregulierung kann sich aus der Wirkung der Verbindung entweder auf die physiologischen Prozesse oder die Morphologie der Pflanze oder auch auf beide in Kombination oder in Aufeinanderfolge ergeben. Morphologische Veränderungen machen sich im allgemeinen durch sichtbare Veränderungen der Größe, Gestalt, Farbe oder Textur der behandelten Pflanze oder deren Teilen sowie auch hinsichtlich der produzierten Frucht oder Blüten

235413 0

-6-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

bemerkbar.

Veränderungen in physiologischen Prozessen treten dagegen im Inneren der behandelten Pflanze auf und bleiben dem Auge des Beobachters gewöhnlich verborgen. Veränderungen dieses Typs treten am häufigsten bei der Produktion, Lokalisierung, Speicherung oder Verwertung von in der Pflanze natürlich vorkommenden Chemikalien wie etwa Hormonen auf. Physiologische Veränderungen können visuell erkennbar werden, wenn sie morphologische Änderungen nach sich ziehen. Darüber hinaus sind den Fachleuten zahlreiche analytische Verfahren zur Bestimmung von Wesen und Ausmaß von Veränderungen in den verschiedenen physiologischen Prozessen bekannt.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung dienen der Regulation von natürlichen Wachstums- und Entwicklungsvorgängen der behandelten Pflanzen über eine ganze Anzahl verschiedener Wege; es versteht sich dabei von selbst, daß nicht jede Verbindung bei jeder Pflanzenart und jeder Aufwandmenge die gleichen regulatorischen Wirkungen hervorbringt. Wie bereits oben bemerkt, werden die Reaktionen entsprechend der Verbindung, der Dosierung, der Pflanze usw. variieren.

Herbizide Wirkungen werden in ähnlicher Weise erzielt; zur Erlangung des erwünschten Ergebnisses kann die Aufwandmenge variiert werden.

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung werden aus N-Phosphonomethylglyzin hergestellt, indem diese Substanz mit Silberoxid zur Bildung des Silbersalzes oder mit Natriumhydroxid zwecks Bildung des Natriumsalzes zur Reaktion

235413 0

-7-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

gebracht wird und indem entweder das Silber- oder das Natriumsalz mit einem Trialkylsulfonium- oder -sulfoxonium-halogenid behandelt wird. Andererseits kann das Glyzin direkt mit dem Trialkylsulfonium- oder -sulfoxoniumhalogenid in Anwesenheit von Propylenoxid umgesetzt werden. N-Phosphonomethylglyzin ist eine unter dem Trivialnamen "Glyphosat" kommerziell erhältliche Substanz. Sie kann durch Phosphonomethylation von Glyzin, die Reaktion von Ethylglyzinat mit Formaldehyd und Diethylphosphit oder die Oxydation des N-Phosphinomethylglyzins zubereitet werden. Die entsprechenden Verfahren sind im US-PS Nr. 3 799 758 (Franz, 26. März 1974) beschrieben.

Wie in den folgenden Ausführungsbeispielen dargestellt, können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung entweder natürliche Wachstums- oder Entwicklungsvorgänge der Pflanzen regulieren oder Unkräuter abtöten. Häufig kommt es auf die Regulationswirkungen an sich an; dabei steht zumeist deren Einfluß auf den Pflanzenhaushalt im Vordergrund. So müssen Steigerungen des Einzelpflanzenertrages, Steigerungen des Ertrages pro Flächeneinheit sowie Verringerungen der Ernte- und/oder Verarbeitungskosten in ihrer Gesamtheit in Betracht gezogen werden, wenn es gilt, die Auswirkung einer einzelnen Regulationswirkung während des Wachstums oder der Entwicklung einer Pflanze abzuschätzen.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden spezifischen Ausführungsbeispiele werden lediglich als veranschaulichende, nicht einschränkende Demonstrationen der Herstellung von Verbindungen gemäß vor-

235413 0 -8-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

liegender Erfindung sowie deren Wirksamkeit bei der Regulierung des Wachstums von Pflanzen und der Bekämpfung von unerwünschter Vegetation dargeboten.

Ausführungsbeispiel 1

Mono-Trimethylsulfoniumsalz von Glyphosat

Zubereitet wurde eine Lösung aus 80 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Wasser. Dieser Lösung wurden 1,7 (0,01 Mol) N-Phosphonomethylglyzin der Firma Monsanto Agricultural Products, Co., St. Louis, Missouri, sowie 0,4 g (0,01 Mol) pulverisiertes Natriumhydroxid zugesetzt. Sodann wurden 2,0 g (0,01 Mol) Trimethylsulfonyliodid hinzugegeben, worauf eine klare Lösung entstand. Die Lösung wurde nun durch Strippen von leichtflüchtigen Verbindungen befreit, in Ethanol dispergiert und auf 60 °C erhitzt. Filtration und Trocknung erbrachte 1,8 g eines weißen Pulvers, dessen Molekularaufbau durch Kohlenstoff-13- und protonennuklearmagnetische Resonanz als die des Mono-Trimethylsulfoniumsalzes von N-Phosphonomethylglyzin bestätigt wurde.

Ausführungsbeispiel 2

Mono-Trimethylsulfoxoniumsalz von Glyphosat

Ein Reaktionsbehälter wurde mit 50 ml Wasser, 4,2 g (0,028 Mol) N-Phosphonomethylglyzin und 5,5 g (0,025 Mol) Trimethylsulfoxonyliodid beschickt. Der Behälter wurde in einem Wasserbad allmählich erwärmt, sodann wurden 15 ml Propylenoxid hinzugesetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde lang ver-

235413 0-9-

11.8.1982

AP A 01 N/236 413/0

60 006/12

rührt, mit Ether gewaschen und einer Phasentrennung unterzogen. Die wäßrige Phase wurde dann gestrippt und erbrachte eine Ausbeute von 5,8 g eines weißen Pulvers mit einem Schmelzbereich von 184...186 °C. Die Molekularstruktur des Produktes wurde durch Kohlenstoff-13- und protonen-nuklearmagnetische Resonanz als die des Mono-Trimethylsulfoxoniumsalzes von N-Phosphonomethylglyzin bestätigt.

Weitere Verbindungen innerhalb des Geltungsbereiches der oben dargelegten generischen Formel können bei Verwendung der geeigneten Ausgangsstoffe mit jedem dieser Verfahren hergestellt werden.

Ausführungsbeispiel 3

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht die Brauchbarkeit der in Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Verbindung bei der Regulierung des Wachstums von Süßsorghum (wissenschaftlicher Name: Sorghum vulgare).

Angewendet wurde das nachstehende Prüfverfahren:

Eine Reihe weißer Kunststofftöpfe von 19 cm Durchmesser wurde mit jeweils etwa 4,54 kg sandigem Lehmboden gefüllt, welcher 100 ppm cis-N-[(Trichlormethyl)thio]-4-zyklohexen-1,2-dikarboximid (ein handelsübliches Fungizid) und 150 ppm 17-17-17-Dünger (d. h. einen Dünger mit je 17 Masse-% N, P₂O₅ und K₂O) enthielt. In jeden dieser Töpfe wurden 8 Sorghumsamen eingesetzt, die Töpfe wurden in ein Gewächshaus mit 27 °C Tagtemperatur und 21 °C Nachttemperatur eingestellt. Während der darauffolgenden 5 Wochen wurde auf eine Pflanze pro Topf vereinzelt. Die Töpfe wurden periodisch mit 17-17-17-Dünger versorgt.

235413 0

-10-

11.8.1982

AP A 01 N/236 413/0

60 006/12

114 Tage nach der Aussat wurden die Pflanzen mit einer Lösung gespritzt, welche aus der in gleichen Teilen Azeton und Wasser aufgelösten Prüfverbindung bestand. Das Spritzsystem wurde mittels CO_2 unter Druck gesetzt und auf eine Zweiradmaschine montiert. Die Prüflösung wurde in einer Aufwandmenge von 750 l/ha ausgebracht. Die Konzentration der Lösung wurde so vorausberechnet, daß bei Ausbringung einer Brüheaufwandmenge von 750 l/ha die gewünschte Einsatzmenge in kg/ha zur Anwendung gelangte. Die Konzentration wurde so gewählt, daß sie einer Aufwandmenge von 0,28 kg/ha entsprach.

Nach der Behandlung wurden die Pflanzen weitere 39 Tage im Gewächshaus belassen. Während dieser Zeit wurden der Grad des Fruchtstanderscheins und Pollenschüttens periodisch aufgezeichnet. Sodann wurden die Pflanzen geerntet. Die Stengel wurden in Bodenhöhe geschnitten, Fruchtstand und Blütenstiel wurden entfernt. Bei jedem Stengel wurde der Fruchtstand getrocknet und gewogen, die Blütenstiellänge wurde gemessen. Sodann wurden sämtliche Blätter und Blattscheiden vom Reststengel abgestreift, der so erhaltene nackte Stengel wurde gewogen und in seiner Länge gemessen. Die Stengel wurden nun in kurze Stücke gehäckselt und in einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 13 800 Newton/cm^2 ausgepreßt. Der Preßsaft wurde sowohl hinsichtlich seiner Menge als auch hinsichtlich seines Gesamtgehaltes an gelösten Feststoffen gemessen.

Das letztgenannte Merkmal wurde mit einem Hand-Saftrefraktometer gemessen und in Saft-Masseprozent angegeben.

Jede Aufwandmenge wurde in fünf Wiederholungen geprüft.

- 11 -

60 006/12

[illegible]

235413 0 -12-

11.8.1982

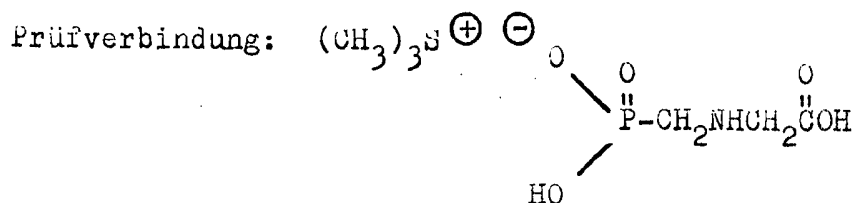
AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

Tabelle II zeigt die Mittelwerte der Messungen an Fruchtstand, Rispe, Stengel und Preßsaft nach der Ernte der Pflanzen. Die Daten verdeutlichen gegenüber den Mittelwerten der Kontrollpflanzen Verminderungen von Fruchtstand-Trockenmasse, Rispenlänge, Stengellänge und Stengelmasse.

Tabelle II

Nacherntedaten - Mittelwerte von je 5 Wiederholungen



Aufwand- menge kg/ha	Getrockneter Fruchtstand Masse, g	Blütenstiel- länge mm	Stengel Länge mm	Masse g	Preßsaft Masse IGF ^x g	Masse-%
0 (Kontr.)	10,2	234	711	94,5	18,0	13,5
0,28	0,5	20	490	90,2	15,6	13,4

^xIGF: Insgesamt gelöste Feststoffe

Ausführungsbeispiel 4

Dieses Ausführungsbeispiel veranschaulicht die Nachauflauf-Herbizidwirkung der in den Ausführungsbeispielen 1 und 2 hergestellten Verbindungen.

Aluminium-Pflanzschalen der Ausmaße 15,2 x 22,9 x 8,9 cm wurden bis zu 7,6 cm Tiefe mit lehmigem Sandboden gefüllt,

235413 0 -13-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

welcher je 50 ppm des handelsüblichen Fungizids cis-N/((Tri-chlormethyl)thio)-4-zyklohexen-1,2-dikarboximid (Captan[®]) und 17-17-17-Dünger (je 17 Masse-% N-P₂O₅-K₂O) enthielt. Jeweils quer zur Schalenbreite wurden einige Reihen markiert; eine Auswahl von Samen mono- und dikotyler Unkräuter wurde - pro Art eine Reihe - ausgelegt. Hierbei wurden folgende Unkrautarten verwendet:

Breitblättrige Unkräuter:

A. Trichterwinde	<u>Ipomoea purpurea</u>
B. Klette	<u>Xanthium sp.</u>
C. Weißer Stechapfel	<u>Datura stramonium</u>
D. Samtblatt	<u>Abutilon theophrasti</u>
E. Senf	<u>Brassica sp.</u>
F. Nachtschatten	<u>Solanum sp.</u>
G. Fuchsschwanz	<u>Amaranthus sp.</u>

Gräser:

H. Zypergras	<u>Cyperus esculantus</u>
I. Trespe	<u>Bromus tectorum</u>
J. Borstenhirse	<u>Setaria sp.</u>
K. Welsches Weidelgras	<u>Lolium multiflorum</u>
L. Hühnerhirse	<u>Echinochloa crus-galli</u>
M. Schmetterrohr	<u>Sorghum bicolor</u>
N. Flughafer	<u>Avena fatua</u>

Die breitblättrigen Arten wurden zuerst ausgesät, die Aussaat der Gräser erfolgte 4 Tage später. Von jeder Art wurden genügend Samen gepflanzt, um - in Abhängigkeit von der Größe jeder Pflanze - pro Reihe 20...50 aufgegangene Sämlinge zu erzeugen.

235413 0 -14-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

Zehn Tage nach der Aussaat der Gräser wurden die aufgegangenen Sämlinge sämtlicher Arten mit wäßrigen Lösungen der Prüfverbindungen gespritzt. Die Lösungen wurden in solchen Verdünnungen hergestellt, daß eine Spritzbrühe-Aufwandmenge von 750 l/ha einer Aufwandmenge von 0,56...4,48 kg/ha Prüfverbindung, wie sie für jede Prüfung erwünscht war, entsprach. Zusätzliche Schalen mit durchweg unbehandelten Pflanzen wurden als Vergleichsstandards zur Messung des Ausmaßes der Unkrautbekämpfung in den behandelten Schalen herangezogen.

Neunzehn Tage später erfolgte der Vergleich von Prüfschalen und Standardvarianten; die Unkräuter in jeder Reihe wurden visuell hinsichtlich des prozentualen Bekämpfungserfolges von 0...100 % eingeordnet, wobei 0 % dem gleichen Wachstum wie in der Standardvariante und 100 % der totalen Abtötung aller Unkräuter in der Reihe entsprach. Sämtliche Typen der Pflanzenschädigung wurden in die Betrachtung einbezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

-45-

11.8.1982
AP A 01 N/235 413/0
60 006/12

Tabelle III

Ergebnisse der Herbizidprüfung

Prozentualer Bekämpfungserfolg

Prüfverbindung	Aufwand- menge kg/ha	Breitblättr. Unkräuter										Gräser						
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N			
N-Phosphonome- thylglyzin, Trimethylsul- foniumsals	0,56	50	50	60	65	65	75	50	75	40	95	98	65	60	35			
	1,12	65	70	70	70	80	80	70	80	60	100	100	80	95	50			
	2,24	70	100	85	90	100	85	80	80	70	100	100	90	100	65			
	3,36	80	100	100	100	100	95	100	90	75	100	100	100	100	90			
	4,48	95	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100			
N-Phosphonome- thylglyzin, Trimethylsul- foxoniumsals	0,56	45	40	60	65	65	60	60	65	70	95	95	90	30	70			
	1,12	80	70	100	85	95	90	80	80	50	100	100	100	100	85			
	2,24	90	100	100	95	100	100	100	80	90	100	100	100	100	90			
	3,36	95	100	100	100	100	100	100	35	100	100	100	100	100	100			
	4,48	100	100	100	100	100	100	100	90	100	100	100	100	100	100			

-45-

235413 0

11.8.1982
AP A 01 N/235 413/0
60 006/12

Tabelle III (Fortsetzung)

Ergebnisse der Herbizidprüfung

Prozentualer Bekämpfungserfolg

Prüfverbindung	Aufwand- menge kg/ha	Breitblättr. Unkräuter										Gräser						
		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N			
N-Phosphonome- thylglyzin, Triethylsulfonium- salz (Bsp. 5)	0,25	45	50	35	40	65	60	-	25	45	100	80	75	50	45			
	0,5	55	65	40	55	80	90	-	60	80	100	90	95	100	75			
	1,0	80	80	55	65	85	95	-	75	100	100	100	100	100	90			
	2,0	85	100	65	90	90	100	-	85	100	100	100	100	100	95			
	3,0	100	100	90	100	100	100	-	95	100	100	100	100	100	100			

235413 0

235413 0

-17-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

Applikationsverfahren

Ob bei Verwendung als Pflanzenwachstumsregulatoren oder als Herbizide - die Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind am nützlichsten, wenn sie den Pflanzen kurz nach dem Auflaufen direkt appliziert werden. Zum Einsatz auf landwirtschaftlichen Nutzflächen werden die Verbindungen generell in geeignete Formulierungen eingebettet, welche als Dispergierungshilfsmittel zusätzliche Bestandteile und Streckmittelträger enthalten. Beispiele für derartige Ingradienzien oder Trägerstoffe sind Wasser, organische Lösungsmittel, Stäube, Granulate, oberflächenaktive Agenzien, Wasser-in Öl- und Öl-in-Wasser-Emulsionen, Netzmittel, Dispergierungsmittel und Emulgatoren. Bei den Formulierungen handelt es sich im allgemeinen um Stäubemittel, Lösungen, emulgierbare Konzentrate oder Suspensionsspritzmittel.

A. Stäubemittel

Stäubemittel sind dichte Pulverzusammensetzungen, welche die aktiven Verbindungen mit einem dichten, freifließenden festen Trägerstoff kombinieren. Sie sind für den Einsatz in trockener Form vorgesehen und für ein rasches Absetzen ausgelegt, um ein windbedingtes Abdriften auf Flächen zu vermeiden, die mit dem Präparat nicht in Berührung kommen sollen.

Der Trägerstoff kann mineralischen oder pflanzlichen Ursprungs sein, vorzugsweise handelt es sich dabei um ein organisches oder anorganisches Pulver von hoher Schüttdichte, geringer Oberfläche und niedrigem Flüssigkeitsaufnahmevermögen. Geeignete Trägerstoffe sind Kaliglimmer, Pyrophyllit, schwere

235413 0

-18-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

Kaolintone, Tabakstaub und gemahlene Kalziumphosphatgestein.

Die Eignung eines Stäubemittels wird zuweilen durch das Einbeziehen eines flüssigen oder festen Netzmittels ionischer, anionischer oder nichtionischer Natur unterstützt. Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzen und Alkyl-naphthalensulfonate, sulfierte Fettalkohole, Amine oder Säureamide, langkettige Natriumisothionat-Säureester, Ester von Natriumsulfosukzinat, sulfierte oder sulfonierte Fettsäureester, Erdölsulfonate, sulfonierte Pflanzenöle und ditertiäre Azetylglykole. In diesen Stäubemittelzusammensetzungen können sich auch Dispersionsmittel als vorteilhaft erweisen. Typische Dispersionsmittel sind Methylzellulose, Polyvinylalkohol, Ligninsulfonate, polymere Alkyl-naphthalensulfonate, Natrium-naphthalensulfonat, Polymethylenbis-naphthalensulfonat und Natrium-N-methyl-N-(langkettig saure)taurate.

Darüber hinaus werden häufig noch reaktionslose absorptive Mahlhilfsstoffe in die Stäubemittelzusammensetzungen einbezogen, um die Herstellung des Staubes zu unterstützen. Geeignete Mahlhilfsstoffe sind Attapulgit-Ton, Kieselgur, synthetische Feinsilika sowie synthetische Kalzium- und Magnesiumsilikate.

In typischen Staubzusammensetzungen liegen die Trägerstoffe gewöhnlich in Konzentrationen von etwa 30...90 Masse-% der Gesamtzusammensetzung vor. Der Mahlhilfsstoff macht gewöhnlich etwa 5...50 Masse-% und das Netzmittel bis etwa 1,0 Masse-% aus. Dispersionshilfsmittel - sofern vorhanden - machen bis zu etwa 0,5 Masse-% aus, zusätzlich können noch

235413 0

-19-

11.8.1982

AP A 01 N/238 413/0

60 006/12

geringe Mengen Antibackmittel und antistatischer Agenzien vorhanden sein. Die Teilchengröße der vollständigen Zusammensetzung beträgt im allgemeinen etwa 30...50 Mikron.

B. Lösungen

Wäßrige Lösungen der aktiven Verbindungen werden dargestellt zubereitet, daß die Ausbringung in einer Brüheaufwandmenge von etwa 9...1875 l/ha die Verteilung der erforderlichen Menge an aktiver Substanz absichert. Um die Netzfähigkeit der Lösung und damit ihre Verteilung auf der Pflanzenoberfläche zu verbessern, wird gewöhnlich noch eine geringe Menge einer nicht phytotoxischen oberflächenaktiven Substanz mit etwa 0,05...0,5 Masse-% einbezogen. Hierfür eignen sich sowohl anionische, kationische, nicht-ionische, ampholytische als auch zwitterionische oberflächenaktive Substanzen.

Zu den geeigneten anionischen oberflächenaktiven Agenzien gehören Alkalimetall-, Ammonium- und Aminsalze von Fettalkoholsulfaten mit 8...18 Kohlenstoffatomen in der fetthaltigen Kette sowie Natriumsalze von Alkylbenzensulfonaten mit 9...15 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Geeignete kationische oberflächenaktive Substanzen umfassen quaternäre Dimethyldialkylammoniumhalogenide mit Alkylketten von 8...18 Kohlenstoffatomen. Geeignete nichtionische oberflächenaktive Stoffe sind Polyoxyethylenaddukte von Fettalkoholen mit 10...18 Kohlenstoffatomen, Polyethylenoxid-Kondensate von Alkylphenolen mit Alkylketten von 8...12 Kohlenstoffatomen und auf je einem Mol Alkylphenol kondensierten 5...25 Mol Ethylenoxid wie auch Polyethylenoxid-Kondensate von Sorbitanestern mit auf je einem Mol des Sorbitanesters kondensierten

235413 0

-20-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

10...14 Mol Ethylenoxid. Zu den geeigneten ampholytischen oberflächenaktiven Stoffen gehören sekundäre und tertiäre aliphatische Aminderivate mit einem 8...18 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Substituenten und einem weiteren Substituenten, welcher eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe wie etwa ein Sulfat oder Sulfonat enthält. Beispiele hierfür sind Natrium-3-dodezylaminopropionat und Natrium-3-dodezylaminopropansulfonat. Geeignete zwitterionische oberflächenaktive Stoffe sind Abkömmlinge aliphatischer quaternärer Ammoniumverbindungen mit einem 8...18 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Substituenten und einem weiteren Substituenten, der eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe enthält. Beispiele hierfür sind 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadezylammonio)propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadezylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

C. Emulgierbare Konzentrate

Bei den emulgierbaren Konzentraten handelt es sich um Lösungen, in denen die aktiven Stoffe und ein emulgierendes Agens in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgelöst sind. Vor der Verwendung wird das Konzentrat mit Wasser verdünnt, um eine suspendierte Emulsion von Lösungsmitteltröpfchen zu bilden.

Für den Einsatz in emulgierbaren Konzentraten typische Lösungsmittel sind Unkrautöle, chlorierte Kohlenwasserstoffe, nicht mit Wasser mischbare Ether, Ester und Ketone.

Typische emulgierbare Agenzien sind anionische oder nichtionische oberflächenaktive Stoffe oder deren Gemische, Entsprechende Beispiele beinhalten langkettige Merkaptan-Poly-

235413 0

-21-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

ethoxyalkohole, Alkylaryl-Polyethoxyalkohole, Sorbitan-Fettsäureester, Polyoxyethylenether mit Sorbitan-Fettsäureestern, Polyoxyethylenglykolester mit Fett- oder Harzsäuren, Fettalkylolamid-Kondensate, Kalzium- und Aminsälsalze von Fettalkoholsulfaten, öllösliche Erdölsulfonate oder vorzugsweise Gemische dieser emulgierenden Substanzen. Derartige Emulgatoren nehmen im allgemeinen etwa 1...10 Masse-% der Gesamtzusammensetzung ein.

Typische emulgierbare Konzentrate enthalten etwa 15...50 Masse-% aktive Substanz, etwa 40...82 Masse-% Lösungsmittel und etwa 1...10 Masse-% Emulgator. Darüber hinaus können noch weitere Zusatzstoffe wie etwa Netzmittel und Haftstoffe einbezogen werden.

D. Suspensionsspritzmittel

Suspensionsspritzmittel sind in Wasser dispergierbare Zusammensetzungen, welche die aktive Substanz, ein reaktionsloses festes Streckungsmittel sowie ein oder mehrere oberflächenaktive Stoffe zur Gewährleistung einer raschen Benetzung sowie zur Verhinderung von Ausflockung beim Suspensieren in Wasser enthalten.

Geeignete feste Füllstoffe sind sowohl natürlich vorkommende Mineralien als auch Stoffe, die von derartigen Mineralien synthetisch abgeleitet werden. Als Beispiele seien Kaolinite, Attapulgit-Ton, Montmorillonit-Tone, synthetische Kieselerden, synthetische Magnesiumsilikate und Kalziumsulfatdihydrate genannt.

Geeignete oberflächenaktive Stoffe beinhalten sowohl jene des

235413 0

-22-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

nichtionischen als auch jene des anionischen Typs und fungieren als Netzmittel und Dispersionshilfsstoffe. Gewöhnlich wird einer von ihnen einbezogen, Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzen und Alkyl-naphthalensulfonate, sulfierte Fettalkohole, Amine oder Säureamide, langkettige Natriumisothionat-Säureester, Ester von Natriumsulfosukzinat, sulfierte oder sulfonierte Fettsäureester, Erdölsulfonate, sulfonierte Pflanzenöle und ditertiäre Azetylglykole. Bevorzugte Dispersionshilfsmittel sind Methylzellulose, Polyvinylalkohol, Ligninsulfonate, polymere Alkyl-naphthalensulfonate, Natrium-naphthalensulfonat, Polymethylenbisnaphthalensulfonat und Natrium-N-methyl-N-(langkettig saure)-taurate.

Typische Suspensionsspritzmittel enthalten 25...90 % aktive Substanz, 0,5...2,0 % Netzmittel, 0,25...5,0 % Dispergierungsmittel sowie 0,25...74,25 Masse-% eines reaktionslosen Füllmittels. Häufig werden 0,1...1,0 % des Füllmittels durch einen Korrosionshemmer und/oder ein Antischäummittel ersetzt.

E. Allgemeines

Generell kann jedwedes herkömmliche Nachauflauf-Ausbringungsverfahren einschließlich der gebräuchlichen Stäube- oder Spritzausrüstungen zum Einsatz gebracht werden. Die zur Erzielung des gewünschten Ergebnisses - sei es eine Herbizidwirkung oder eine wachstumsregulierende Wirkung - erforderliche Menge an aktiver Substanz hängt vom Wesen der zu behandelnden Pflanzenart und den vorherrschenden Bedingungen ab. Herbizidwirkungen werden gewöhnlich bei Mengen von 0,112...56 kg/ha - vorzugsweise 1,12...11,2 kg/ha - aktiver

235413 0

-23-

11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

Substanz erzielt, wohingegen wachstumsregulierende Wirkungen gewöhnlich bei 0,112...22,4 kg/ha - vorzugsweise 0,56... 5,6 kg/ha - aktiver Substanz erreicht werden. Dem fachlich Geschulten ist klar, daß Verbindungen von geringerer Aktivität für den gleichen Grad der Behandlungswirkung eine höhere Dosierung erfordern werden als Verbindungen von stärkerer Aktivität.

Beispiel 5

Mono-Triethylsulfoniumsalz von Glyphosat

Ein Reaktionsbehälter wurde mit 100 ml Wasser, 4,2 g (0,025 Mol) N-Phosphonomethylglyzin und 6,2 g (0,025 Mol) Triethylsulfoniumiod gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde gehalten. Dann wurde es auf 15 °C abgekühlt, und 15 ml Propylenoxid wurden hinzugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde bei Zimmertemperatur zwei Stunden gerührt, mit Ether gewaschen und in zwei Phasen getrennt. Die wäßrige Phase wurde dann gestrippt, in Ethanol wieder aufgelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und nochmals mit Ether gewaschen. Die Endausbeute betrug 7,5 g einer Flüssigkeit mit einem Brechungsindex von $n_{D30} = 1,5197$. Die molekulare Struktur des Produktes wurde durch C^{13} -NMR- und IR-Spektroskopie als die des Mono-Triethylsulfoniumsalzes von N-Phosphonomethylglyzin ermittelt.

235413 0

-24-

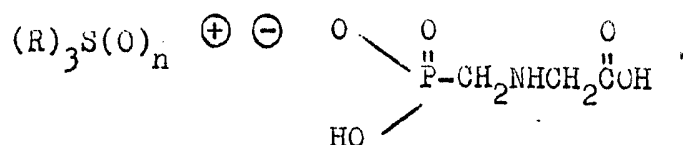
11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

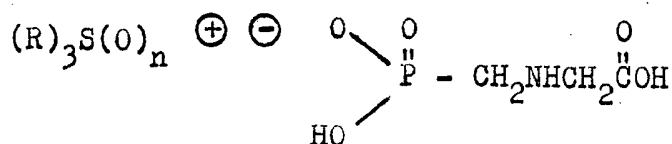
Erfindungsanspruch

1. Biologisch aktive Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie sich (a) aus einer wirksamen pflanzenregulierenden, nichtletalen Menge einer Verbindung der Formel



in welcher R C₁-C₃-Alkyl bedeutet oder R = R¹, R² oder R³ ist und C₁-C₆-Alkyl bedeutet, wobei nicht mehr als zwei der Substituenten R¹, R² oder R³ identisch sind und n für Null oder 1 steht, und (b) aus einem reaktionslosen verdünnenden Trägerstoff zusammensetzt.

2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R für Methyl und n für Null steht.
3. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R für Methyl und n für 1 steht.
4. Herbizide Zusammensetzung gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel



in der R C₁ bis C₃-Alkyl bedeutet oder R = R¹, R² oder R³ ist und C₁-C₆-Alkyl bedeutet, wobei nicht mehr als

235413 0 -25-

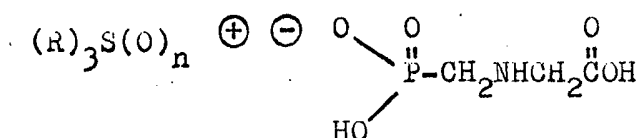
11.8.1982

AP A 01 N/235 413/0

60 006/12

zwei der Substituenten R^1 , R^2 oder R^3 identisch sind und n für Null oder 1 steht sowie einen reaktionslosen Verdünnungsträgerstoff enthält.

5. Zusammensetzung nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß R für Methyl und n für Null steht.
6. Zusammensetzung nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß R für Methyl und n für 1 steht.
7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Vegetation, gekennzeichnet dadurch, daß es aus der Nachauflaufbehandlung der Vegetation mit einer herbiziden Zusammensetzung besteht, welche eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel



in der R ein C_1 bis C_3 -Alkyl bedeutet oder $R = R^1$, R^2 oder R^3 ist und C_1 bis C_6 -Alkyl bedeutet, wobei nicht mehr als zwei der Substituenten R^1 , R^2 oder R^3 identisch sind und n für Null oder 1 steht und einen reaktionslosen Verdünnungsträgerstoff enthält.

8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R für Methyl und n für Null steht.
9. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß R für Methyl und n für 1 steht.