

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 145 273

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

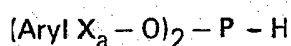
Int. Cl.³

(11)	145 273	(44)	03.12.80	3(51)	C 07 F 9/40
(21)	AP C 07 F / 214 294	(22)	18.11.77		
(31)	750 327 756 521	(32)	13.12.76 03.01.77	(33)	US

-
- (71) siehe (73)
(72) Dutra, Gerard A., US
(73) Monsanto Company, St. Louis, US
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286
-

- (54) Verfahren zur Herstellung von O-Aryl-N-phosphonomethylglycinnitrilen
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von O-Aryl-N-phosphonomethylglycinnitrilen der allgemeinen Formel Ia, die als Herbizide geeignet sind. Es bedeuten Aryl: Phenyl oder Naphthyl, X: Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Alkoxy und Alkylthio mit 1 bis 3 C-Atomen, Methylendioxy, Trifluormethyl und/oder Nitro, Z: Sauerstoff oder Schwefel, a: 0, 1, 2 oder 3, b: 0 oder 1. Erfindungsgemäß wird ein Diarylphosphit der Formel



mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (III) ohne Säurekatalysator umgesetzt. Der erhaltene Diester wird gegebenenfalls durch Hydrolyse in den Monoester überführt. Gegebenenfalls werden aus den erhaltenen Verbindungen, z.B. durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxiden, basische Salze gebildet.
- Formel Ia -

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von O-Aryl-N-phosphonomethylglycinnitrilen, die als Herbizide geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach der US-Patentschrift 3 923 877 kann N-Phosphonomethylglycin dadurch hergestellt werden, daß man ein Dikohlenwasserstoffphosphit mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin in Gegenwart eines Katalysators, wie Halogenwasserstoff, einer Lewis-Säure, eines Carbonsäurehalogenids oder eines Carbonsäureanhydrids umsetzt und dann das erhaltene Produkt hydrolysiert. Die Ausbeuten dieses Verfahrens sind extrem niedrig. In der Patentschrift wird angegeben, daß die Reaktion zwischen dem Phosphit und dem Triazin unter Bildung eines Esterzwischenprodukts von N-Phosphonomethylglycinnitril abläuft. Die geeigneten Ester nach der Patentschrift sind solche mit aliphatischen Gruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder phenylsubstituierten aliphatischen Gruppen, wie Benzyl, und vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Diese Ester werden unter Bildung von N-Phosphonomethylglycin, einem Nachauflaufherbicid, hydrolysiert. Es wurde festgestellt, daß das nach diesem Verfahren erhaltene O,O-Diäthyl-N-phosphonomethylglycinnitril bei einer Aufbringung von 4,48 kg/ha keine nachauflaufherbicide Wirksamkeit und bei einer Aufbringung von 5,60 kg/ha keine

vorauf- und nachauf-herbicide Wirksamkeit aufweist.

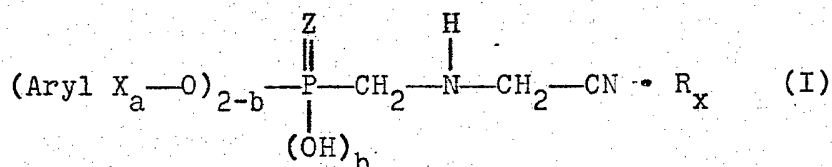
Ziel der Erfindung

Es war nun das Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, das N-Phosphonomethylglycinnitril-Derivate mit verbesserter herbicider Wirksamkeit liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde nunmehr gefunden, daß O,O-Diaryl-N-phosphonomethylglycinnitrile dadurch hergestellt werden können, daß man ein Diarylphosphit mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin umsetzt, ohne daß ein Katalysator verwendet wird. Es wurde weiterhin gefunden, daß diese so hergestellten Glycinnitrile, sowie die entsprechenden Monoarylester, die durch milde Hydrolyse der Diesterverbindungen erhalten werden, vorauf- und nachauf-herbicide Wirksamkeit aufweisen, die im Hinblick auf die Inaktivität des Diäthyl-N-phosphonomethylglycinnitrils vollständig unerwartet ist.

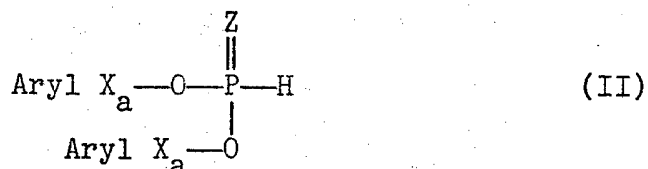
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten N-Phosphonomethylglycinnitrile dieser Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin Aryl Phenyl, Naphthyl und/oder Biphenyl, jeder Substituent X an der Arylgruppe Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy und Alkylthio mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Cyano, Trifluormethyl und/oder Nitro, Z Sauerstoff oder Schwefel, a eine ganze Zahl von 0 bis 3, b eine ganze Zahl von 0 bis 1, R eine starke Säure, die zur Bildung eines Salzes mit der Aminogruppe fähig ist, und $x = 0$ oder 1 ist, mit der Maßgabe, daß $x = 0$ sein muß, wenn $b = 1$ ist.

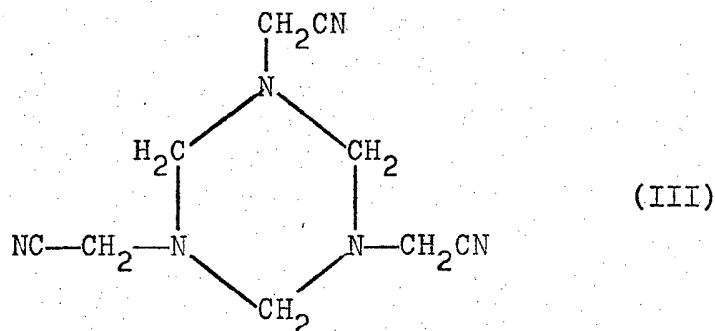
Gemäß der oben angegebenen Bedingung werden die Salze starker Säuren nur mit einem Diester gebildet. Wenn eine starke Säure zu einem Monoester (siehe nachfolgende allgemeine Formel IV) zugegeben wird, kann die einzige Arylestergruppe des Moleküls hydrolysiert werden.

Die N-Phosphonomethylglycinnitrile der allgemeinen Formel I, worin x und $b = 0$ sind, werden gemäß Erfindung hergestellt, indem man ein Gemisch bildet, das im wesentlichen einen Ester der phosphorigen Säure der allgemeinen Formel II



worin X, Z und a die oben definierte Bedeutung haben und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (auch als

N-Methylenglycinnitriltrimeres bezeichnet) der Formel III



enthält, dieses Gemisch zur Einleitung der Reaktion auf eine ausreichend erhöhte Temperatur erhitzt, und die Temperatur ausreichend lange aufrechterhält, um die Reaktion des Esters der phosphorigen Säure mit dem Triazin unter Bildung von N-Phosphonomethylglycinnitril I durchzuführen.

Obgleich in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ein Lösungsmittel nicht erforderlich ist, ist es mitunter aus Zweckmäßigkeitsgründen und zur Erleichterung der Reaktion wünschenswert, ein Lösungsmittel zu verwenden. Ein Lösungsmittel ist weiterhin zur Steuerung der Reaktionstemperatur zweckmäßig. Man verwendet ein Lösungsmittel, in dem das Triazin löslich ist und das mit den Reaktionspartnern nicht reagiert. Zu solchen inerten Lösungsmitteln gehören Acetonitril, Äthylacetat, Tetrahydrofuran und dergleichen.

Es wurde festgestellt, daß man bei einer so niedrigen Reak-

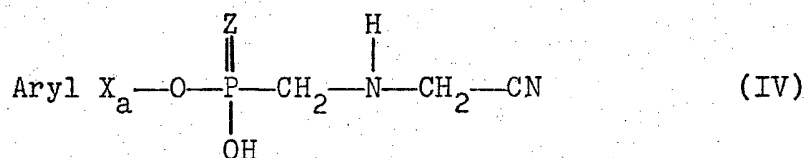
tionstemperatur, wie etwa 25°C bis etwa 110°C , arbeiten kann. Es können zwar auch höhere Temperaturen angewandt werden, jedoch werden dadurch keine entsprechenden Vorteile erhalten, da die Reaktion im wesentlichen zu dem Zeitpunkt beendet ist, in welchem die Temperatur einen Wert von über 85°C erreicht.

Wie den vorstehenden Formeln II und III zu entnehmen ist, sollte, um beste Ergebnisse zu erzielen, das Verhältnis des Esters der phosphorigen Säure zu Triazin 3 : 1 betragen. Höhere oder niedrigere Verhältnisse können angewandt werden, bringen aber keine entsprechenden Vorteile, weil bei höheren Verhältnissen der überschüssige Ester an phosphoriger Säure abgetrennt werden muß und bei niedrigeren Verhältnissen von Ester zu Triazin die Bildung von Nebenprodukten möglich ist.

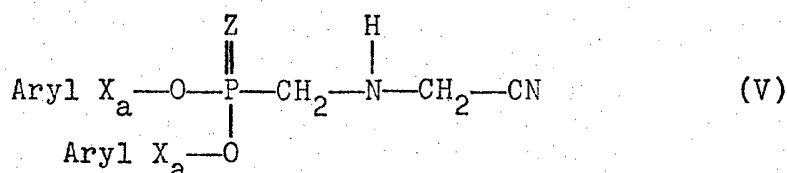
Die Reaktion wird aus wirtschaftlichen Gründen im allgemeinen bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Es können jedoch höhere oder niedrigere Drucke angewandt werden, ohne daß jedoch hierdurch entsprechende Vorteile erzielt werden.

Um Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin $b = 1$ und $x = 0$ ist, herzustellen, d.h. Verbindungen der allgemeinen Formel IV

214294 - 6 -

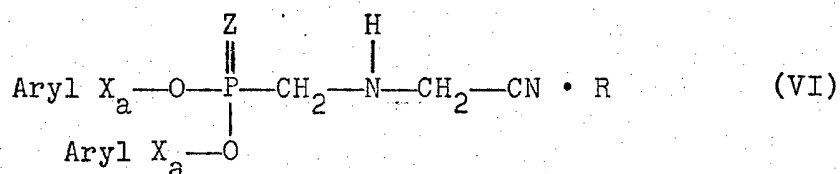


worin X, Z und a die oben definierten Bedeutungen haben, stellt man einfach eine Lösung einer Verbindung der allgemeinen Formel V



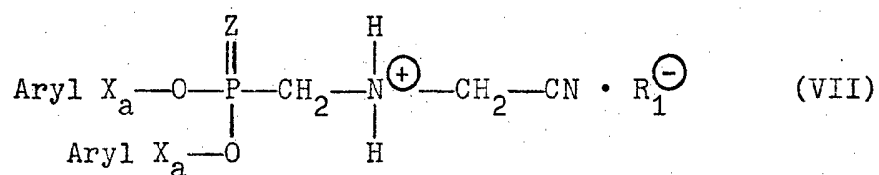
worin X, Z und a die oben definierte Bedeutung haben, in einem Lösungsmittel her, das wenigstens 1 Moläquivalent Wasser enthält, und hält diese Lösung auf Raumtemperatur, wobei eine der (Aryl X_a -O)-Gruppen hydrolysiert wird. Als Lösungsmittel für die Hydrolyse wird Aceton bevorzugt. Das gewünschte Material wird mittels Standardverfahren, wie fraktionierte Kristallisation oder durch Verdampfen des Lösungsmittels und anderer flüchtiger Hydrolysenprodukte im Vakuum, isoliert, wobei das gewünschte Material aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert werden kann.

Zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin $b = 0$ und $x = 1$ ist, d.h. Verbindungen der allgemeinen Formel VI



worin X, Z und a die oben definierten Bedeutungen haben, löst man eine Verbindung der allgemeinen Formel V in einem wasserfreien Lösungsmittel, wie Chloroform, und fügt zu dieser Lösung eine starke Säure, und zwar entweder in einem Lösungsmittel oder in einigen Fällen als solche zu, wobei man bei Raumtemperatur ausreichend lange rührt, um die Verbindung der allgemeinen Formel V und die Säure zur Reaktion zu bringen und die Verbindung der allgemeinen Formel VI herzustellen. In manchen Fällen fällt das gewünschte Produkt in kristalliner Form aus der Reaktionslösung aus. In anderen Fällen gibt man ein 50/50-Volumgemisch Chloroform und Diäthyläther zu, um die Kristallisation des Produkts einzuleiten oder dieses aus der Reaktionslösung als Öl abzutrennen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel VI sind Salze der Diester der allgemeinen Formel V und können ebenso durch die allgemeine Formel VII



dargestellt werden, worin X, Z und a die oben definierte Bedeutung haben und R_1 das Anion der starken Säure ist.

Gruppen, die an dem Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl substituiert sind,

tuiert sind und die durch X dargestellt werden, sind beispielsweise Halogen, wie Chlor, Fluor oder Brom, Alkyl, wie Methyl, Äthyl, Propyl und Butyl, Alkoxy, wie Methoxy, Äthoxy und Propoxy, Alkylthio, wie Methylthio, Äthylthio und Propylthio, sowie Methylendioxy, Cyano, Trifluormethyl und Nitro. Aus der Formel ergibt sich, daß die durch X dargestellten Gruppen an dem gleichen Arylring gleich oder verschieden sein können.

Die starken Säuren, die zur Herstellung der Salze von starken Säuren der allgemeinen Formel I, VI und VII geeignet sind, sind solche mit einem pK_a -Wert in Wasser von 2,5 oder weniger, und zu ihnen gehören beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, p-Chlorbenzolsulfonsäure, Trichloressigsäure, Oxalsäure, Fluorborsäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoffsäure, Trifluoressigsäure, Pentafluorpropionsäure, Heptafluorbuttersäure, Trifluormethansulfonsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trichlormethanphosphonsäure, Perchlorsäure, Methansulfonsäure und dergleichen.

Zur Herstellung der Salze starker Säuren der allgemeinen Formeln I, VI und VII wird es bevorzugt, den Diester der Phosphonsäure und die starke Säure in gleichen molaren Verhältnissen zu verwenden, um die Isolierung des Salzes der star-

ken Säure zu erleichtern. Höhere oder niedrigere Verhältnisse von Ester zu Säure können angewandt werden, obgleich die Isolierung des Produkts wegen der Gegenwart eines Überschusses an einem der Reaktionspartner schwieriger wird.

Die Hydrolyse der N-Phosphonomethylglycinnitrile der allgemeinen Formel I zur Bildung von N-Phosphonomethylglycin kann zweckmäßigerweise und schnell in der Weise durchgeführt werden, daß man das Glycinnitril bei mäßigen Temperaturen (60° bis 100° C) im Gemisch mit wenigstens einem leichten Überschuß über 1 Moläquivalent hinaus (beispielsweise 1,01 Moläquivalent) an wässriger Salzsäure oder wässriger Bromwasserstoffsäure erhitzt, die zweckmäßigerweise eine Normalität von 1,0 und vorzugsweise wenigstens 2,0 aufweisen. Verwendet man konzentrierte wässrige Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, so erfolgt eine zufriedenstellende Hydrolyse zu N-Phosphonomethylglycin innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur.

Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel I sind als Herbizide sowohl zur Vorauf- als auch Nachauf-
laufanwendung geeignet.

Die nachfolgenden allgemeinen Verfahren zeigen die bevorzugten Herstellungsverfahren der verschiedenen Verbindungen dieser Erfindung.

Die Diarylester der allgemeinen Formel V werden vorzugsweise nach einem der beiden folgenden Verfahren hergestellt.

(A) Eine Lösung (50 ml) von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g, 0,0167 Mol) in Acetonitril und Diarylphosphit (0,050 Mol) wird in einem Reaktionsgefäß gemischt und während eines Zeitraums von 1 bis 90 Stunden auf 45° bis 85° C erhitzt, bis das gesamte Phosphit oder Triazin verbraucht ist, was mittels NMR-Analyse bestimmt wird. Wenn die NMR-Analyse zeigt, daß keine Verunreinigungen vorhanden sind, isoliert man das Produkt durch Einengen im Vakuum. Falls Verunreinigungen vorhanden sind, isoliert man das Produkt und reinigt durch Umkristallisieren oder durch Chromatographie. In manchen Fällen kann es wegen einer Hydrolyse während der vorgesehenen Isolierung schwierig sein, das Diesterprodukt in hochgereinigter Form zu isolieren.

(B) Eine Mischung aus einem Diarylphosphit (0,05 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (3,4 g, 0,0167 Mol) wird in einem Reaktionsgefäß während eines Zeitraums von 20 Minuten bis 1 Stunde auf 60° bis 100° C erhitzt, bis das gesamte Phosphit oder Triazin verbraucht ist (NMR-Analyse). Die Produkte werden durch Umkristallisieren chromatographisch gereinigt.

Die Monoarylester des N-Phosphonomethylglycinnitrils werden hergestellt, indem man den Diarylester in Aceton, das eine geringe Menge Wasser (gewöhnlich etwa 2 Gewichtsprozent Wasser) enthält, löst und das Reaktionsgemisch 18 bis 72 Stunden lang rührt. Die Monoester sind gewöhnlich kristallin und werden durch Filtration gesammelt, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Salze starker Säuren der Diarylester werden vorzugsweise mittels des nachfolgenden allgemeinen Verfahrens hergestellt. Man gibt eine Lösung der starken Säure (oder die Säure als solche) (0,01 Mol) tropfenweise zu einer Chloroformlösung des Diesters bei Raumtemperatur und läßt das Reaktionsgemisch stehen. Wenn sich Kristalle bilden, werden diese durch Filtration gesammelt, mit einem 50volumprozentigen Chloroform-Äthergemisch gewaschen und an der Luft getrocknet. Ansonsten gibt man ein 50volumprozentiges Chloroform-Äthergemisch zu, um das Salz zum Auskristallisieren zu bringen oder als Öl abzuscheiden.

Die Hydrolyse der N-Phosphonomethylglycinnitrile der allgemeinen Formel I unter Bildung von N-Phosphonomethylglycin wird gemäß dem nachfolgend beschriebenen, allgemeinen Verfahren leicht erreicht. Die rohen oder gereinigten Reaktionsprodukte eines Diarylphosphits mit 1,3,5-Tricyanomethyl-

hexahydro-1,3,5-triazin werden dadurch hydrolysiert, daß man dazu zumindest einen geringen Überschuß über 1 Moläquivalent (beispielsweise wenigstens 1,01 Mol) wässrige Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zugibt und das Gemisch mehrere Stunden auf etwa 100° C unter Rückfluß erhitzt, bis mittels NMR-Analyse festgestellt ist, daß im wesentlichen das gesamte Glycinnitril zu N-Phosphonomethylglycin hydrolysiert ist. Man extrahiert dann das Reaktionsgemisch zweimal mit Chloroform, um das während der Hydrolyse gebildete Phenol zu entfernen, filtriert die wässrigen Schichten und dampft zur Trockene ein. Den festen Rückstand löst man in Wasser und kühlt die Lösung auf 0° C, um das Auskristallisieren des N-Phosphonomethylglycins zu bewirken.

Die rohen oder gereinigten Reaktionsprodukte eines Diarylphosphits mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin können dadurch hydrolysiert werden, daß man hierzu eine Base, nämlich Alkalimetallhydroxide oder ein Tetraalkylammoniumhydroxid, worin die Alkylreste 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, zugibt, eine Mischung der Verbindung und der Base in Wasser herstellt, die Mischung zur vollständigen Hydrolyse zu einem Salz des N-Phosphonomethylglycins erhitzt und dann das Salz in N-Phosphonomethylglycin überführt, wozu man eine wässrige Lösung des Salzes mit einem kationischen Austauschharz in Kontakt bringt.

Die nachfolgenden Versuche dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, wobei sich alle Teile auf das Gewicht beziehen, es sei denn, daß etwas anderes angegeben ist.

A u s f ü h r u n g s b e i s p i e l e

Beispiel 1

Di-(p-chlorphenyl)-phosphit (23,32 g, 78%ige Reinheit, 0,06 Mol) und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (4,08 g, 0,02 Mol) mischt man in einem Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur und erhitzt das Gemisch 20 Minuten auf 100° C, wodurch man O,O-Di-(p-chlorphenyl)-N-phosphonomethylglycin-nitril in 100%iger Ausbeute erhält; 27 g; $n_D^{21} = 1,5747$.

Beispiel 2

Eine Lösung (10 ml) von Di-(3,4-dimethylphenyl)-phosphit (8,7 g, 0,03 Mol) in Acetonitril wird zu einer Acetonitril-lösung (50 ml) von 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (2,04 g, 0,01 Mol) zugegeben und das Gemisch 90 Stunden lang auf 55° C erhitzt. Nach Abfiltrieren des vorhandenen Feststoffs und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man ein burgunderfarbiges Öl, das nach NMR-Analyse das gewünschte Produkt und den Aminoaldehyd dieses Produkts enthält. Durch Chromatographie des Öles (8,0 g) über Silikagel (450 g) mit 50 % Cyclohexan/50 % Äthylacetat (60 ml Fraktionen) erhält

man O,O-Di-(3,4-dimethylphenyl)-N-phosphonomethylglycinnitril in Fraktionen 30 bis 41, mit einem Schmelzpunkt von 61° bis 64° C nach Entfernen des Lösungsmittels. Den Feststoff kristallisiert man aus Tetrachlorkohlenstoff-Isooctan um; Schmelzpunkt 63° bis 66° C; man erhält 3,1 g (40%ige Ausbeute).

Beispiel 3

Man erhitzt unter Rühren ein Gemisch von 0,02 Mol Di-(p-methylthiophenyl)-phosphit und 0,0067 Mol 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin 1 Stunde lang auf 80° C, wodurch man ein dunkelrotbraunes Öl erhält. Die Hälfte der Probe gibt man 8 Tage in den Kühlschrank und erhält eine halbfeste Masse. Man kristallisiert dann die Probe aus 70 ml Tetrachlorkohlenstoff um und erhält einen rosaroten Feststoff. Den Feststoff löst man in 100 ml heißem Tetrachlorkohlenstoff und filtriert durch Celit, das mit 5,0 g Silikagel abgedeckt war. Man engt das Filtrat

auf 50 ml und gibt es über Nacht in den Kühlschrank. Man filtriert die Suspension unter Bildung von 1,8 g (45%) weißen Feststoff, den man als O,O-Di-(p-methylthiophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Schmelzpunkt 64 - 65°C;

Analyse: Errechnet: C 51,8, H 4,9, N 7,1

Gefunden: C 51,7, H 4,9, N 7,1.

Beispiel 4

(Eine Lösung von Di-(o-methoxyphenyl)-phosphit (8,05 g, 91%ige Reinheit, 0,025 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (1,7 g, 0,0083 Mol) erhitzt man 73 Stunden bei 55°C und filtriert dann. Man konzentriert das Filtrat zu einem dunkelbraunen Öl (9,6 g). Das Öl (5,8 g) heftet man an 8 g Silikagel an und extrahiert mit 80 ml Äthylacetat. Man konzentriert die Äthylacetatlösung und heftet das erhaltene Öl an 4,0 g Silikagel. Man extrahiert dieses Silikagel mit 70 ml Äthylacetat und konzentriert die Lösung unter Vakuum. Man erhält ein blaßgelbes Öl, $n_D^{22} = 1,5542$. Es wurde festgestellt, daß das gelbe Öl O,O-Di-(o-methoxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril ist, das eine geringe Menge o-Methoxyphenol enthält.

Beispiel 5

(Eine Lösung von 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (13,6 g, 0,066 Mol) und Diphenylphosphit (46,8 g, 0,2 Mol) in Acetonitril (100 ml) erhitzt man bei 55°C 48 Stunden. Die K.M.F. des rohen Reaktionsgemischs zeigt die vollständige Umwandlung zu O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril. Man entfernt das Acetonitril unter Vakuum und erhält 57 g (94,4%) viskoses

schwarzes Öl. Man löst das Öl in Chloroform, gibt 114 g Silikagel zu und verdampft das Gemisch unter Vakuum zur Trockne. Das Produkt, imprägniert in Silikagel, gibt man in eine Kolonne, die eine Aufschlammung von Chloroform und Silikagel (200 g) enthält und eluiert, bis das Produkt nicht länger in dem Eluent festzustellen ist. Die Chloroformeluenten konzentriert man, löst in Methylenchlorid und wäscht zweimal mit kalter 5%iger KOH (100 ml), dann mit Wasser. Man trocknet die Methylenchloridschicht über MgSO_4 , filtriert und verdampft und erhält 37,9g hellgelbes Öl, das sich nach Stehenlassen verfestigt. Der Feststoff hat einen Schmelzpunkt von $64 - 67,5^\circ\text{C}$ und wird identifiziert als O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; 75%ige Ausbeute.

Beispiel 6

Eine Acetonitrillösung (100 ml) von Di-(m-tolyl)-phosphit (10,7 g, 0,04 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (2,72 g, 0,0133 Mol) erhitzt man auf 50°C während 3 Tagen. Die Lösung färbt sich weinrot, man verdampft das Lösungsmittel und erhält 12,4 g rotes Öl (92,4% Ausbeute). Das Öl (9,0 g) chromatographiert man über Silikagel unter Eluieren mit 60% Cyclohexan/40% Äthylacetat, wobei 60 ml Fraktionen entnommen werden. Die Fraktionen 45 - 63 sind reines O,O-Di-(m-tolyl)-N-phosphonmethylglycinnitril, $n_D^{25} = 1,5467$ (1,25 g, 14% Ausbeute) mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C: 61,81, H: 5,80, N: 8,48

Gefunden: C: 61,75, H: 5,81, N: 8,41

Beispiel 7

Man erhitzt eine Lösung von Di-(m-nitrophenyl)-phosphit (15,2 83%ige Reinheit, 0,0392 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (2,66 g, 0,013 Mol) in Acetonitril 20 Stunden auf 50°C. Die K.M.R-Analyse zeigt eine vollständige Reaktion. Man filtriert die Lösung und entfernt das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält 13 g bernsteinfarbiges Öl, das man als O,O-Di-(m-nitrophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert mit der nachfolgenden Analyse:

Errechnet: C: 45,93, H: 3,34, N: 14,28

Gefunden: C: 45,80, H: 3,39, N: 14,27

Beispiel 8

Di-(p-methoxyphenyl)-phosphit (0,05 Mol, 15,63 g, 94%ige Reinheit) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (3,4 g, 0,0167 Mol) löst man in Acetonitril und erhitzt die Lösung 1 Stunde am Rückfluß. Man verdampft das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält ein dunkelrosarotes Öl (19,0 g). Dieses Öl (5 g) unterwirft man einer Hochdruck-Flüssigchromatographie unter Verwendung eines Gemischs von Cyclohexan und Äthylacetat (40/60 Vol.%) und erhält 4,1 g O,O-Di-(p-methoxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril als Öl; $n_D^{25} = 1,5541$, 82%ige Ausbeute.

Beispiel 9

Ein Gemisch von 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (2,04 g, 0,01 Mol) und Di-(p-fluorphenyl)-phosphit (8,8 g, 91,6%ige Reinheit, 0,03 Mol) in Acetonitril (50 ml) erhitzt

man 70 Stunden auf 55°C. Man filtriert dann das Reaktionsgemisch, entfernt das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält ein braunes Öl; $n_D^{25} = 1,5270$, Reinheit 92%: O,O-Di-(p-fluorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril.

Beispiel 10

Di-(m-chlorphenyl)-phosphit (9,93 g, 91,5%ige Reinheit, 0,03 Mol), gelöst in Acetonitril (20 ml), gibt man zu 1.3.5-Tri-cyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (2,04 g, 0,01 Mol) gelöst in Acetonitril (50 ml) und erhitzt das Gemisch 70 Stunden auf 55°C. Man entfernt das Acetonitril unter Vakuum und erhält ein hellrosa Öl; $n_D^{25} = 1,5656$ mit 92%iger Reinheit: O,O-Di-(m-chlorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril.

Die nachfolgenden Verbindungen können nach den obigen Verfahren hergestellt werden:

O,O-Di-(p-cyanophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril

O,O-Di-(p-biphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril

Beispiel 11

Man löst den Diester (4,0 g, 0,099 Mol), hergestellt im Beispiel 10, in 100 ml 2%igem wäbrigem Aceton und rührt die Lösung bei Raumtemperatur 6 Tage, wobei sich während dieser Zeit ein Feststoff bildet. Man sammelt den Feststoff, wäscht ihn mit Aceton und trocknet und erhält 1,55 g (60%) O-m-Chlorphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril als Feststoff; Schmelzpunkt 181 - 182°C mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C: 41,5, H: 3,9, N: 10,8
Gefunden: C: 41,5, H: 3,9, N: 10,8

Beispiel 12

Man löst den Diester, hergestellt in Beispiel 9, (2,38 g, 0,06 Mol) in 2%igem wäBrigem Aceton (100 ml) und rührt 3 Tage bei Raumtemperatur. Die erhaltene Aufschlammung filtriert man, wäscht die Feststoffe mit Aceton und erhält 0,87 g lohfarbenen Feststoff; Schmelzpunkt 258 - 262°C. Man läßt die Mutterlauge 6 Wochen stehen und sammelt die erhaltenen Feststoffe, wäscht sie mit Aceton und erhält weitere 0,8 g Material mit dem gleichen Schmelzpunkt, identifiziert als O-p-Fluorphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; 98%ige Ausbeute; Analyse:

Errechnet: C: 44,3, H: 4,1, N: 11,5
Gefunden: C: 44,3, H: 4,2, N: 11,5

Beispiel 13

O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (1,51 g, 0,005 Mol) rührt man unter Erhitzen in 50 ml 2N Salzsäure, bis das gesamte Material gelöst ist (2 Stunden). Man bemerkt am Boden des Kolbens ein bernsteinfarbiges Öl und stellt es als Phenol fest. Man kühlt den Kolben auf Raumtemperatur, wäscht zweimal die Salzsäurelösung mit Methylenchlorid (25 ml), um vorhandenes Ausgangsmaterial und das in der Reaktion gebildete Phenol zu entfernen. Man kühlt die Salzsäurelösung dann in einem Eisbad, wobei sich während dieser Zeit Kristalle zu formen beginnen. Man sammelt die Kristalle, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet an der Luft. Die Kristalle sind zu identifizieren als

O-Phenyl-N-phosphonmethylglycinnitril ohne bestimmten Schmelzpunkt. Sie haben die folgende Analyse:

Errechnet: C: 47,79, H: 4,90, N: 12,39

Gefunden: C: 47,52, H: 4,93, N: 12,12

Beispiel 14

O,O-Di-(m-tolyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (4,0 g, 0,012 Mol) löst man in Aceton (50 ml), das Wasser (1 ml) enthält, und rührt 60 Tage bei Raumtemperatur. Man erhält drei Ausbeuten an Kristallen. Die ersten beiden Ausbeuten an Kristallen haben einen Schmelzpunkt von 161 - 166°C und sind unrein. Die dritte Ausbeute hat einen Schmelzpunkt von 179 - 179,5°C und ist analytisch reines O-m-Tolyl-N-phosphonmethylglycinnitril, das man in 53%iger Ausbeute erhält: Analyse:

Errechnet: C: 50,0, H: 5,5, N: 11,7

Gefunden: C: 50,0, H: 5,5, N: 11,7

Beispiel 15

O,O-Di-(m-nitrophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (3,15 g, 0,008 Mol) löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur. Es bilden sich Feststoffe, die man sammelt und mit Aceton wäscht; Ausbeute 1,1 g (51%). Man identifiziert das Material als O-m-Nitrophenyl-N-phosphonmethylglycinnitril mit einem Schmelzpunkt von 174-176°C unter Zerfall und der folgenden Analyse:

Errechnet: C: 40,0, H: 3,4, N: 15,6

Gefunden: C: 40,0, H: 3,4, N: 15,5

Beispiel 16

Eine Acetonitrillösung (100 ml) von Di-(m-trifluortolyl)-phosphit (11,64 g, 0,0314 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro 1,3,5-triazin (2,15 g, 0,0105 Mol) erhitzt man über Nacht bei 50°C. Man verdampft das Acetonitril unter Vakuum, wodurch sich Feststoffe zu bilden beginnen. Den Materialrückstand löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml), rührt über Nacht bei Raumtemperatur, wobei sich während dieser Zeit Feststoffe bilden.

Die Feststoffe sammelt man, wäscht sie mit Aceton und erhält 3,5 g (39,5%) weißen Feststoff; Schmelzpunkt 195 - 196°C; identifiziert als O-m-Trifluortolyl-N-phosphonmethylglycinnitril;

Analyse: Errechnet: C: 40,8, H: 3,4, N: 9,5

Gefunden: C: 41,0, H: 3,5, N: 9,7

Beispiel 17

O,O-Di-(p-chlorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (9,0 g, 0,024 Mol) löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und rührt zwei Tage bei Raumtemperatur. Es bildet sich ein Feststoff, den man sammelt; Gewicht 2,35 g. Der Feststoff hat einen Schmelzpunkt von 170°C unter Zerfall und wird identifiziert als O-p-Chlorphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril. Man läßt die Mutterlauge mehrere Wochen stehen und sammelt weitere 0,85 g. Die Gesamtausbeute an Produkt beträgt 3,2 g (51%ige Ausbeute).

Beispiel 18

Man löst 21 g einer Lösung, die 83,8 Gew.% Di-(3-methyl-4-nitrophenyl)-phosphit (0,05 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-

Acetonitril und erhitzt 1 Stunde auf 70°C. Man entfernt das Acetonitrillösungsmittel unter Vakuum, löst den Rückstand in 50 ml Aceton, das 1 ml Wasser enthält, und rührt bei Raumtemperatur. Die Kristalle (4,3 g, 30%ige Ausbeute) identifiziert man als O-(3-Methyl-4-nitrophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 181 - 182°C. Analyse:

Errechnet: C: 42,1, H: 4,2, N: 14,7

Gefunden: C: 42,2, H: 4,3, N: 14,7

Beispiel 19

O,O-Di-(p-methoxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,0082 Mol) löst man in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und rührt 3 Monate bei Raumtemperatur. Während dieser Zeit bilden sich Feststoffe. Man entfernt die Feststoffe durch Filtrieren, wäscht mit Aceton und trocknet. Man identifiziert das feste Material als O-p-Methoxyphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 185 - 195°C unter Zerfall. Analyse:

Errechnet: C: 46,9, H: 5,1, N: 11,0

Gefunden: C: 47,1, H: 5,2, N: 10,8

Beispiel 20

Di-(o-chlorphenyl)-phosphit (19,5 g, 80 Gew.%, 0,05 Mol) gibt man zu einer Acetonitrillösung (50 ml) von 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (3,4 g, 0,01640 Mol) und erhitzt 2 Stunden auf 70°C. Eine 15 ml Portion der Reaktionspartnerlösung konzentriert man, löst in Aceton (50 ml) und Wasser (1 ml) und rührt über Nacht, wobei sich während dieser Zeit Feststoffe bilden. Man sammelt die Feststoffe, wäscht mit Aceton und trock-

O-o-Chlorphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert;

Schmelzpunkt 170 - 171°C; Analyse:

Errechnet: C: 41,5, H: 3,9, N: 10,8

Gefunden: C: 41,4, H: 3,9, N: 10,7

Beispiel 21

O,O-Di-(p-fluorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril (2,38 g, 0,069 Mol) rührt man in einem 50 Vol.-%igen Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid, filtriert und gibt Methansulfonsäure (0,67 g, 0,069 Mol) zu. Man läßt die Lösung über Nacht stehen, sammelt die gebildeten Kristalle durch Filtrieren und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von 2,68 g weißem kristallinem Material, das man als das Methansulfonsäuresalz von O,O-Di-(p-fluorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert. Dieses Salz hat einen Schmelzpunkt von 132 bis 132,5°C; Analyse:

Errechnet: C: 44,2, H: 4,0, N: 6,5, S: 7,4

Gefunden: C: 44,0, H: 4,0, N: 6,6, S: 7,5

Beispiel 22

p-Toluolsulfonsäure (1,9 g, 0,01 Mol) hält man in Benzol (100 ml) am Rückfluß und entfernt das vorhandene Wasser azeotrop mittels Benzol. Diese Benzollösung gibt man zu einer Benzol-Methylenchloridlösung (50/50 Vol.%, 100 ml) von O,O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,02 g, 0,1 Mol). Man rührt das Gemisch 1 Minute bei Raumtemperatur, wobei Auskristallisieren auftritt. Die erhaltene Aufschlämmung rührt man bei Raumtemperatur über Nacht und filtriert dann. Man erhält einen weißen

phenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert (4,38 g, 92,4% Ausbeute); Schmelzpunkt 152 - 153°C. Analyse:

Errechnet: C: 55,7, H: 4,9, N: 5,9

Gefunden: C: 55,4, H: 4,9, N: 5,7

Beispiel 23

Eine Chloroformlösung von p-Chlorbenzolsulfonsäure (1,92 g, 0,01 Mol) gibt man zu einer Chloroformlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol). Man rührt das Gemisch und es beginnt nach 10 Minuten das Auskristallisieren. Man rührt die Aufschlämmung dann über Nacht, filtriert, wäscht die Feststoffe mit Chloroform und erhält 4,0 g weißen Feststoff (81%); Schmelzpunkt 149 - 151°C; identifiziert als das p-Chlorbenzolsulfonsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C: 51,0, H: 4,1, N: 5,7

Gefunden: C: 50,7, H: 4,1, N: 5,7

Beispiel 24

Eine Chloroformlösung (20 ml) von Trichloressigsäure (1,63 g, 0,01 Mol) gibt man zu einer Chloroformlösung (100 ml) von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) und rührt bei Raumtemperatur über Nacht. Ein Auskristallisieren konnte nicht eingeleitet werden und die Feststoffe wurden unter Vakuum entfernt, wodurch man ein hellgelbes Öl erhielt, 3,75 g (80%); $n_D^{25} = 1,5410$, identifiziert als das Trichloressigsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril mit der folgenden Analyse:

Errechnet: C: 43,9, H: 3,5, N: 6,0

Gefunden: C: 43,9, H: 3,5, N: 5,9

Beispiel 25

Eine Acetonlösung (25 ml) von Oxalsäuredihydrat (1,26 g, 10 Mol) gibt man zu einer Acetonlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,02 g, 10 Mol). Nach 10 Minuten beginnt das Salz aus der Lösung auszukristallisieren. Man rührt die Lösung über Nacht, kühlt und sammelt die Feststoffe (1,9 g und wäscht mit Aceton. Man erhält eine zweite Ausbeute durch Konzentrieren der Mutterlauge, 0,8 g. Die Gesamtausbeute beträgt 2,7 g, 69%, Schmelzpunkt 165°C unter Zerfall. Man identifiziert die Kristalle als das Oxalsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Analyse:

Errechnet: C: 52,1, H: 4,4, N: 7,1

Gefunden: C: 52,1, H: 4,4, N: 7,1

Beispiel 26

Eine Ätherlösung von Perchlorsäure gibt man zu einer Chloroform-Ätherlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol) zu. Es kristallisiert das Perchloratsalz langsam als weiße Prismen aus. Die Feststoffe, identifiziert als das Perchlorsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril, sammelt und wäscht man mit Äther-Chloroform und erhält 0,73 g, 18%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 166 - 168°C. Dieses Salz hat die folgende Analyse:

Errechnet: C: 44,7, H: 4,0, N: 7,0

Gefunden: C: 44,8, H: 4,0, N: 7,0

Beispiel 27

Man gibt eine Chloroform-Methanollösung von Trichlormethanphosphonsäure (1,99 g, 0,01 Mol) zu einer Chloroformlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Nach 10 Minuten gibt man Äther zu, wobei sich keine Kristalle bilden. Man gibt dann Petroläther bis unmittelbar vor dem Trübungspunkt zu. Nach 10 Minuten beginnen sich Kristalle zu bilden und man läßt weitere 10 Minuten stehen. Man sammelt die Kristalle in zwei Ausbeuten, 2,9 g, 58%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 145 - 146°C. Man identifiziert die Kristalle als das Trichlormethanphosphonsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Analyse:

Errechnet: C: 38,3, H: 3,4, N: 5,6

Gefunden: C: 38,3, H: 3,5, N: 5,6

Beispiel 28

Eine Ätherlösung von Fluorborsäure gibt man zu einer Chloroform-Ätherlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man rührt die Lösung über Nacht, filtriert die Feststoffe ab, wäscht mit Äther-Chloroform (50/50) und erhält weiße Kristalle, 1,1 g, 28%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 156-158°C; man identifiziert sie als das Fluorborsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Analyse:

Errechnet: C: 46,2, H: 4,1, N: 7,2

Gefunden: C: 46,0, H: 4,2, N: 7,2

Beispiel 29

Gasförmigen Bromwasserstoff perlt man in eine Chloroformlösung

von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man läßt die Lösung über Nacht stehen, wobei das Hydrobromid auskristallisiert. Man sammelt die Kristalle, wäscht mit Äther und erhält 3,0 g, 78%ige Ausbeute, die man als das Bromwasserstoffsaltz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Analyse:

Errechnet: C: 47,0, H: 4,2, N: 7,3

Gefunden: C: 47,1, H: 4,3, N: 7,4

Beispiel 30

Man gibt eine 57%ige Lösung von Jodwasserstoffsäure (2 ml) zu einer Chloroformlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Die Lösung wird trübe und verfärbt sich in Goldfarbe. Da sich innerhalb zwei Stunden keine Feststoffe bilden, gibt man Äther bis zum Trübungspunkt zu und es beginnt das Auskristallisieren. Man rührt die Lösung eine weitere Stunde, sammelt die Feststoffe und identifiziert sie als das Jodwasserstoffsäuresaltz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril in Form hellgelber Plättchen; Schmelzpunkt 163 - 164°C, 2,4 g, 56%ige Ausbeute. Analyse:

Errechnet: C: 41,9, H: 3,8, J: 29,5

Gefunden: C: 41,8, H: 3,8, J: 29,3

Beispiel 31

Man gibt Trifluoressigsäure (1,14 g, 10 Mol) zu einer Chloroformlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man rührt die Lösung über Nacht und verdampft das Lösungsmittel unter Vakuum und erhält ein hellgelbes Öl, 4,0 g,

säuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert.

Beispiel 32

Man gibt Trifluormethansulfonsäure (1,50 g, 10 Mol, rauchend) zu einer Chloroformlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 10 Mol). Man rührt das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur und gibt Äther bis zum Trübungspunkt zu. Ein Produkt kristallisiert aus. Nach einstündigem Stehenlassen sammelt man die Feststoffe, wäscht sie mit Chloroform-Äther (50%) und erhält 3,8 g, 84%ige Ausbeute; Schmelzpunkt 119 - 120°C, das man als das Trifluormethansulfonsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Analyse:

Errechnet: C: 42,5, H: 3,6, N: 6,2

Gefunden: C: 42,7, H: 3,6, N: 6,2

Beispiel 33

Zu einer Chloroformlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (15,1 g, 0,05 Mol) gibt man Methansulfonsäure (5,0 g, 0,051 Mol) und rührt die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur. Man sammelt den ausgefällten Feststoff, wäscht ihn mit Äther und trocknet. Der Feststoff wiegt 15,90 g und man identifiziert ihn als das Methansulfonsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 147 - 150°C; Ausbeute an Salz 82,1%. Analyse:

Errechnet: C: 44,2, H: 4,0, N: 6,5, S: 7,4

Gefunden: C: 44,0, H: 4,0, N: 6,6, S: 7,5

Beispiel 34

Eine Ätherlösung (10 ml) von Salpetersäure (70 Gew.%, 9,0 g, 0,01 Mol) gibt man zu einer Chloroformlösung (100 ml), die 0.0-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) enthält. Es tritt keine Trübung ein. Man gibt weiteren Diäthyläther und dann Isooctan (20 ml) zu, wobei zu diesem Zeitpunkt das Auskristallisieren von Feststoffen aus der Lösung beginnt. Man rührt das Gemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur, sammelt die Kristalle, wäscht mit Chloroform und trocknet an der Luft. Man erhält 2,66 g Kristalle, die man als das Salpetersäuresalz von 0.0-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Schmelzpunkt 116 - 116,5°C; Ausbeute 72% der theoretischen Menge. Analyse:

Errechnet: C: 49,32, H: 4,42, N: 11,5

Gefunden: C: 49,2, H: 4,42, N: 11,6

Beispiel 35

Zu einer Lösung von 0.0-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) in Chloroform (100 ml) gibt man eine Ätherlösung von 98%iger Schwefelsäure (1,01 g, 0,01 Mol). Man gibt weiteres Chloroform zu und rührt das Gemisch zwei Stunden. Man entfernt die Feststoffe durch Filtrieren und wäscht mit Chloroform, dann mit Äther, trocknet und erhält 3,9 g Material, das man als das Schwefelsäuresalz von 0.0-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril identifiziert; Schmelzpunkt 151 - 151,5°C; Ausbeute 100%; Analyse:

Errechnet: C: 45,0, H: 4,28, S: 8,01

Gefunden: C: 44,90, H: 4,27, S: 8,05

Beispiel 36

Man gibt eine Ätherlösung von Phosphorsäure (0,01 Mol) zu einer Chloroformlösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (3,0 g, 0,01 Mol) bei Raumtemperatur unter Rühren zu. Die Lösung wird sofort trüb. Man erhält ein Öl an dem Boden des Kolbens. Nach Kühlen dekantiert man das Lösungsmittel ab, verdampft zur Trockne und trocknet über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Den Feststoff identifiziert man als das Phosphorsäuresalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 74,5 - 78,5°C. Man erhält das Salz in 25%iger Ausbeute; Analyse:

Errechnet: C: 45,0, H: 4,5, N: 7,0

Gefunden: C: 44,8, H: 4,6, N: 7,1

Beispiel 37

Eine heterogene Lösung von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril (60,4 g, 0,2 Mol) in Äthanol (500 ml) kühlt man in einem Eisbad und perlt trockenen HCl durch. Man läßt die Lösung stehen, gibt Äthyläther zu und sammelt den weißen Feststoff durch Saugfiltrieren. Man erhält weiteren weißen Feststoff nach Durchperlen von trockenem HCl durch die Äthanol-Äthermutterlauge bei etwa 0°C, den man sammelt und mit Äther wäscht. Die Ausbeute beträgt 62,7 g (93%) an Hydrochloridsalz von O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 112 - 123°C. Analyse:

Errechnet: C: 53,19, H: 4,79, N: 8,27

Gefunden: C: 53,51, H: 4,78, N: 8,30

Beispiel 38

Man gibt Di-(2.4.6-trimethylphenyl)-phosphit (17,8 g, 0,05 Mol) zu einer Acetonitrillösung (50 ml) von 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (3,4 g, 0,0164 Mol) und erhitzt das Gemisch 18 Stunden bei 80°C. Die schwarze Lösung, die sich bildet, filtriert man ab und konzentriert sie zu einem Öl. Ein Teil (7 g) chromatographiert man über Silikagel (450 g) mit 70% Cyclohexan/30% Äthylacetat (60 ml Fraktionen) und erhält 1,0 g (14%) O.O-Di-(2.4.6-trimethylphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 118 - 120°C, in den Fraktionen 28 - 40, die nach Stehenlassen auskristallisieren.

Analyse:

Errechnet: C: 65,27, H: 7,04, N: 7,25

Gefunden: C: 65,38, H: 7,07, N: 7,18

Beispiel 39

Man erhitzt eine Lösung des Diesters von Beispiel 3 (0,025 Mol) in feuchtem Aceton (50 ml) 2 Stunden am Rückfluß und läßt sie dann 5 Tage bei Raumtemperatur stehen. Man filtriert die Suspension unter Bildung eines unreinen rosaroten Feststoffs (0,9 g). Man gibt das Filtrat in einen verschlossenen Kolben und läßt es weitere 30 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die erhaltene Suspension filtriert man und wäscht den Feststoff mit Aceton (50 ml). Man erhält 4,5 g (66%) O-p-Methylthio-N-phosphonmethylglycinnitril als weißen Feststoff; Schmelzpunkt 250 - 253°C (Zerfall). Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet: C: 44,12, H: 4,81, N: 10,29

Gefunden: C: 44,26, H: 4,86, N: 10,22

Beispiel 40

Diphenylthiophosphit (8,2 g, 0,0246 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (1,68 g, 0,00823 Mol) löst man in Acetonitril (50 ml) und erhitzt die Lösung 2 Stunden auf 60 bis 65°C. Das erhaltene Öl chromatographiert man über Silikagel (450 g), wobei man mit 60% Cyclohexan/40% Äthylacetat (60 ml Fraktionen) eluiert unter Bildung von 1,6 g (20%) O.O-Diphenyl-N-thiophosphonmethylglycinnitril, $n_D^{25} = 1,5847$, in Fraktion 30. Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet:	C: 56,60,	H: 4,75,	N: 8,80,	S: 10,07
Gefunden:	C: 56,40,	H: 4,80,	N: 8,73,	S: 10,26

Beispiel 41

Man erhitzt eine Acetonitrillösung (100 ml) von Di-(β-naphthyl)-phosphit (33,5 g, 0,1 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (20,4 g, 0,1 Mol) eine Stunde am Rückfluß und konzentriert dann zu einem rotbraunen Öl. Man reinigt eine 10 g Probe mittels Hochdruck-Flüssigchromatographie über Silikagel, wobei man mit 60% Cyclohexan/40% Äthylacetat (20 ml Fraktionen) eluiert. Man gibt die Fraktionen 45-64 zusammen und konzentriert und erhält ein Öl., das aus Tetrachlorkohlenstoff auskristallisiert unter Bildung von 1,1 g O.O-Di-(β-naphthyl)-N-phosphonmethylglycinnitril als in braun gefärbten Feststoff; Schmelzpunkt 104 - 105°C. Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet:	C: 68,65,	H: 4,76,	N: 6,96
Gefunden:	C: 68,58,	H: 4,79,	N: 6,92

Beispiel 42

und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (0,0167 Mol) in Acetonitril (75 ml) erhitzt man 3 Stunden auf 75°C und läßt sie dann bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Die erhaltene Lösung konzentriert man zu einem bernsteinfarbenen Öl. Zu einer Chloroformlösung (100 ml) des Öles (7,6 g, 0,02 Mol) gibt man Methansulfonsäure (1,92 g, 0,02 Mol) tropfenweise zu. Nach 15 Minuten Rühren gibt man Äther (200 ml) zu und fällt einen weißen Feststoff aus. Den Feststoff kristallisiert man zweimal aus Aceton um und erhält 4,6 g (47%) Methansulfonsäuresalz von O,O-Di-(3.4-methylenedioxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 135 - 136,5°C. Das Produkt hat die folgende Analyse:

Errechnet:	C: 44,45,	H: 3,94,	N: 5,76
Gefunden:	C: 44,26,	H: 3,94,	N: 5,71

Beispiel 43

Eine Lösung von 0,01 Mol des bernsteinfarbigen Öls von Beispiel 42 in naßem Aceton (70 ml) hält man 4 Tage am Rückfluß. Man läßt dann die bernsteinfarbige Lösung einen Tag bei Raumtemperatur stehen. Die erhaltene Suspension filtriert man und erhält 1,7 g O-(3.4-Methylenedioxyphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril als weißen Feststoff; Schmelzpunkt 160 - 161°C.

Beispiel 44

Eine Lösung von Di-(3.4-dichlorphenyl)-phosphit (0,04 Mol) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (0,013 Mol) in Acetonitril (40 ml) erhitzt man unter Rühren auf 80°C und hält diese Temperatur 18 Stunden bei. Die erhaltene Lösung

konzentriert man zu einem Öl, gibt naßes Aceton (80 ml) zu und hält das Gemisch 80 Stunden am Rückfluß. Die erhaltenen Suspension filtriert man und erhält einen weißen Feststoff, den man mit Aceton (50 ml) wäscht unter Bildung von 6,3 g (53%) O-(3.4-Dichlorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril; Schmelzpunkt 169 - 170°C.

Beispiel 45

Man gibt Diphenylphosphit (234 g, 1,0 Mol) zu einer Acetonitrillösung (300 ml) von 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (68 g, 0,333 Mol) und erhitzt 3 Stunden bei 75 - 82°C. Man kühlt die Lösung und konzentriert unter Vakuum, wodurch man ein schwarzes Öl erhält, das hauptsächlich das Produkt von Beispiel 5 enthält. Eine Probe dieses Öls (101 g) heftet man auf Silikagel (das man in Chloroform gelöst hat, wobei man weiteres Silikagel zugibt und das Lösungsmittel verdampft) und chromatographiert dieses Material über Silikagel (1,1 kg), wobei man mit Chloroform (1 l Fraktionen) eluiert. Man mischt die Fraktionen 13-14, konzentriert sie und kristallisiert sie aus Dichlormethan-Cyclohexan um und erhält 51 g O.0-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril.

Beispiel 46

Man rührt Diphenylphosphit (33,43 g, 0,1 Mol (70%ige Reinheit) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (6,73 g, 0,033 Mol) in einem Kolben und erhitzt auf 100°C (mittels einem Ölbad). Nach 40 Minuten ist die Reaktion beendet (K.M.R.-Analyse). Das rohe Reaktionsgemisch hydrolysiert man durch Zugabe

von 150 ml 2N Salzsäure und hält es 16 Stunden am Rückfluß. Das erhaltene Material extrahiert man zweimal mit Chloroform (um das Phenol zu entfernen), filtriert die wäßrigen Schichten und verdampft sie zur Trockne, wodurch man einen gebräunten orangen Feststoff erhält, den man in 60 ml Wasser löst und auf 0°C kühlt. Man sammelt die erhaltenen Kristalle, trocknet sie an der Luft und erhält 10,7 g N-Phosphonmethylglycin. Analyse 95+% Reinheit. Weitere Ausbeuten isoliert man durch Verdampfen und Zugaben von Äthanol, wobei alle diese Materialien verschiedene Mengen Ammoniumchlorid und Aminomethylphosphonsäure enthalten. Die Mutterlaugen aus den obigen Kristallisationen enthalten hauptsächlich phosphorige Säure (4,4 g).

Beispiel 47

Man mischt Di-(p.-methoxyphenyl)-phosphit (30,82 g, 0,1 Mol, 95,5%ige Reinheit) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (6,81 g, 0,0333 Mol), rührt und erhitzt auf 100°C.

Nach 15 Minuten hat sich das gesamte Hexahydrotriazin in dem Phosphit gelöst. Eine Probe zeigt, daß die Reaktion zu etwa 50% abgelaufen ist. Man erhitzt das Gemisch weitere 15 Minuten, hydrolysiert und bearbeitet dann wie im Beispiel 46 beschrieben. Die K.M.R.-Analyse der ersten Ausbeute (10,1 g trocken) ergibt reines N-Phosphonmethylglycin. Es können keine anderen Ausbeuten in reiner Form erhalten werden. Die K.M.R.-Analyse der Mutterlauge zeigt ein Komplexbgemisch.

Beispiel 48

Man mischt Di-p-chlorphenylphosphit (19,6 g, 0,05 Mol, 78%ige

Reinheit) und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin (3,41 g, 0,0167 Mol) bei Raumtemperatur (nicht exotherm). Man erhitzt die Aufschlämmung 20 Minuten auf 100°C (K.M.R.-Probe zeigt, daß die Reaktion beendet ist). Nach dem Bearbeiten und den Hydrolysenverfahren, wie im Beispiel 46 beschrieben, isoliert man 4,8 g N-Phosphonmethylglycin (erste Ausbeute 56%). Die zweite Ausbeute 0,44 g ist NH_4Cl . Die K.M.R.-Analyse der Mutterlaugen ist sehr schwierig und zeigt, daß die Hydrolysenbedingungen zu hart waren, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

Beispiel 49

Man stellt das Tetramethylammoniumhydroxidsalz von N-Phosphonmethylglycin dadurch her, daß man 6 g (0,02 Mol) O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril in 30 ml Wasser, das 14,5 g (0,08 Mol) Tetramethylammoniumhydroxid enthält, löst und dann das Gemisch 16 Stunden bei 100°C erhitzt, bis die K.M.R.-Analyse zeigt, daß das gesamte Glycinnitril zu dem Tetramethylammoniumhydroxidsalz von N-Phosphonmethylglycin umgewandelt ist. Man kühlt die Lösung, extrahiert mit Methylenchlorid, um das Phenol zu entfernen, konzentriert dann unter Vakuum und erhält ein Gemisch von Tetramethylammoniumsalzen. Das gewonnene Salzprodukt löst man in 20 ml Wasser und gibt es in eine Ionenaustauscherkolonne, die mit einem im Handel erhältlichen Kationenaustauscherharz ("Dowex 50") gepackt ist und man eluiert mit Wasser bei Raumtemperatur. Das Eluat konzentriert man und erhält 2,4 g beige gefärbten kristallinen Feststoff (71%ige Ausbeute). Es wurde mittels K.M.R.-Analyse festgestellt, daß der kristalline Feststoff im wesentlichen reines N-Phosphonmethylglycin ist.

Beispiel 50

Man stellt das Dinatriumsalz von N-Phosphonmethylglycin dadurch her, daß man 6,04 g (0,02 Mol) O.O-Diphenyl-N-phosphonmethylglycinnitril mit 50 ml Wasser, das 3,2 g (0,08 Mol) Natriumhydroxid enthält, mischt und dann das Gemisch unter fort-dauerndem Rühren eine Stunde bei 70°C erhitzt, wobei zu diesem Zeitpunkt die K.M.R.-Analyse des Reaktionsgemischs zeigt, daß etwa 1/3 des Reaktionsgemischs in das Dinatriumsalz umgewandelt ist. Man setzt die Reaktion 4 weitere Stunden bei 70°C fort und stellt mittels K.M.R.-Analyse eine 40%ige Umwandlung zu dem Dinatriumsalz fest. Durch weiteres 15-stündiges Erhitzen bei 70°C erhält man eine 80 bis 90%ige Umwandlung zu dem Dinatriumsalz. Man konzentriert das Reaktionsprodukt und erhält ein dunkelbernsteinfarbigen glasigen Feststoff. Man stellt N-Phosphonmethylglycin dadurch her, daß man den Feststoff in Wasser löst, die Lösung einer Ionenaustauscherkolonne zuführt, die mit einem im Handel erhältlichen Kationenaustauscherharz ("Dowex 50") gepackt ist. Man eluiert die Kolonne mit Wasser bei Raumtemperatur. Das Eluat konzentriert man und erhält 2,7g (80%ige Ausbeute) hell gefärbten Feststoff und man stellt mittels K.M.R.-Spektralanalyse fest, daß es sich um im wesentlichen reines N-Phosphonmethylglycin handelt.

Die Feststellung, daß O-Aryl-N-phosphonmethylglycinnitrile in hohen Ausbeuten aus der Reaktion eines Diarylphosphits mit 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin ohne Katalysator hergestellt werden können, ist völlig unerwartet im Hinblick auf die Offenbarungen der U.S.-Patentschrift 3 923 877. Es

wird dort die Verwendung eines sauren Katalysators, wie eines Halogenwasserstoffs, einer Lewis-Säure, eines Carbonsäureanhydrids oder eines Säurehalogenids gefordert. Nach dem einzigen Beispiel in dieser Hinsicht wird eine errechnete Ausbeute von nur 6,12% Diäthylester von N-Phosphonmethylglycinnitril durch die Reaktion einer Lösung von Diäthylphosphit und 1.3.5-Tricyanomethyl-hexahydro-1.3.5-triazin, gesättigt mit Chlorwasserstoff erhalten. Im Gegensatz zu derartig niedrigen Ausbeuten sind nach dem hier offenbarten Verfahren Ausbeuten an Diarylestern von N-Phosphonmethylglycinnitril von etwa 45 bis 100% zu erhalten. Überraschenderweise konnte, wenn man das Beispiel der U.S.-Patentschrift 3 923 877 mit stöchiometrischen Mengen der Reaktionspartner und ohne den Chlorwasserstoffkatalysator durchführt, keine Reaktion festgestellt werden, wenn man das Verfahren bei 40°C oder sogar nach 24 Stunden Reaktionszeit bei 100°C durchführt. Das gleiche negative Ergebnis erhält man, wenn man das Beispiel, wie oben (ohne Säurekatalysator) durchführt, wenn man Acetonitril als Lösungsmittel für die Reaktionspartner verwendet und die Reaktion 24 Stunden bei 100°C durchführt. In einem weiteren Versuch, entsprechend dem oben angegebenen Versuchsbeispiel, jedoch unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel für die Reaktionspartner, ist ebenso keine Reaktion bei 40°C oder bei 100°C festzustellen.

Wenn man einen Säurekatalysator der in der U.S.-Patentschrift 3 923 877 beschriebenen Art in der Reaktion eines Diarylphosphits, d.h. Diphenylphosphit, mit 1.3.5-Tricyanomethyl-hexa-

in dem Bezugsbeispiel beschriebenen Verfahren verwendet, erhält man nur eine Ausbeute von 15 % an gewünschtem Diester. Im Vergleich zu der im Beispiel 5 erhaltenen Ausbeute von 75 %. Diese Ergebnisse zeigen, daß zur Zeit nicht erklärbar, jedoch erhebliche Unterschiede zwischen der Reaktion von Dialkylphosphiten und Diarylphosphiten mit 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin bestehen.

Beispiel 51

Die nachauflaufherbicide Wirksamkeit der verschiedenen, erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen wird nachfolgend demonstriert. Die Wirkstoffe werden in Sprühform auf 14 bis 21 Tage alte Anpflanzungen der verschiedenen Pflanzenspezies aufgebracht. Das Sprühmittel, das den Wirkstoff und ein grenzflächenaktives Mittel (35 Teile Butylaminsalz von Dodecylbenzolsulfonsäure und 65 Teile Tallöl kondensiert mit Äthylenoxid im Verhältnis von 11 Mol Äthylenoxid zu 1 Mol Tallöl) in einer wässrigen Lösung, oder in einer Lösung in einer Mischung aus organischem Lösungsmittel und Wasser enthält, wird auf die Pflanzen in verschiedenen Aussaatpfannen mit verschiedenen Anwendungsverhältnissen (kg Wirkstoff/ha) aufgebracht. Die behandelten Pflanzen werden in ein Gewächshaus gegeben, die Wirkungen beobachtet und nach etwa 2 oder etwa 4 Wochen festgehalten. Die Werte sind in den Tabellen I und II angegeben.

In den Tabellen I und II wird für die Nachauflauf herbicide
Wirksamkeit der folgende Index verwendet:

<u>Ansprechen der Pflanzen</u>	<u>Index</u>
0-24%ige Schädigung	0
25-49%ige Schädigung	1
50-74%ige Schädigung	2
75-99%ige Schädigung	3
Alle abgetötet	4
Spezies nicht vorhanden zum Zeitpunkt der Behandlung	+

In den Tabellen gibt WnB die Anzahl der Wochen nach der Be-
handlung an und die behandelte Pflanzenspezies wird nach dem
folgenden Schlüssel angegeben:

A - Ackerkratzdistel	K - Hühnerhirse
B - Klette	L - Sojabohnen
C - Cissampelos pareira	M - Zuckerrüben
D - Trichterwinde	N - Weizen
E - weißer Gänsefuß	O - Reis
F - Wasserpfeffer	P - Sorghum
G - Cyperus	Q - Windenknöterich
H - gemeine Quecke	R - "Hemp Sesbania" (Canabis)
I - Sorghum halepense	S - Panicum Spp
J - Bronus tectorum	T - Bluthirse

Tabelle I

Pflanzenanzahlen

Verbindung	WnB	kg/ha	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	4	11.2	3	4	4	1	4	4	3	2	3	3	3
	4	5.6	3	3	4	2	4	4	2	1	1	2	3
2	4	11.2	4	4	3	2	4	3	3	2	2	3	4
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	2	1	1	4	3
3	4	11.2	3	3	3	3	4	4	2	3	3	2	3
	4	5.6	3	4	1	2	4	4	2	2	2	1	2
4	4	11.2	4	4	3	4	4	4	2	2	2	4	3
	4	5.6	4	3	3	2	3	4	2	1	1	3	4
5	4	11.2	2	4	3	4	4	3	2	2	3	3	4
	4	4.48	3	4	3	3	4	4	2	1	2	1	3
6	4	11.2	3	4	4	3	4	4	1	2	2	2	3
	4	5.6	2	4	1	3	4	4	1	1	3	1	3
7	4	11.2	2	3	2	1	4	3	2	1	4	2	2
	4	5.6	3	2	2	1	3	3	1	1	4	1	3

Tabelle 1 Fortsetzung

Pflanzensoorten

Verbindung	Wab	kg/ha	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
8	4	11.2	2	4	2	1	4	4	2	3	4	1	3
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	2	1	4	1	3
9	4	11.2	4	4	4	3	4	4	1	3	2	3	4
	4	5.6	4	4	4	2	4	4	1	3	2	3	4
10	4	11.2	4	4	3	3	4	4	2	3	3	4	4
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	1	2	1	3	4
11	4	11.2	4	4	4	4	4	4	3	3	2	3	4
	4	5.6	4	4	4	2	4	4	2	3	1	3	4
12	4	11.2	4	4	3	2	4	4	2	3	4	2	4
	4	5.6	4	4	3	2	4	4	3	3	3	1	4
13	4	11.2	2	*	4	4	4	3	3	3	4	3	4
	4	4.48	3	*	3	3	4	2	3	3	3	3	3
14	4	11.2	4	4	4	3	4	4	4	2	2	3	4
	4	5.6	3	3	3	2	4	4	1	1	2	3	4
15	4	11.2	4	4	4	2	4	4	4	3	3	4	4
	4	5.6	3	4	0	1	3	4	2	2	4	3	3

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzenespezies										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
16	4	11.2	4	4	3	1	4	4	3	4	4	2	4
	4	5.6	4	4	2	1	4	4	2	3	4	0	3
17	4	11.2	4	4	4	3	4	4	3	3	4	3	4
	4	5.6	3	4	4	3	4	4	2	2	4	3	4
18	4	11.2	3	3	3	2	4	4	2	2	3	2	3
	4	5.6	4	3	2	2	4	4	2	1	3	1	3
19	4	11.2	4	4	4	2	2	2	3	1	3	0	2
	4	5.6	2	4	1	1	2	2	3	1	1	0	2
20	4	11.2	3	4	2	2	3	4	2	3	3	2	3
	4	5.6	3	3	1	2	4	4	2	1	3	2	3
21	4	11.2	4	4	3	2	4	4	2	3	4	3	3
	4	5.6	2	3	3	2	4	4	2	2	2	3	3
22	4	11.2	4	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	5.6	3	3	4	2	4	4	3	3	3	2	4
23	4	11.2	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzensoorten												
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
24	4	5.6	4	4	4	3	4	4	4	2	3	4	4		
	4	11.2	4	3	4	3	4	4	3	4	3	4	4		
	4	5.6	3	4	4	1	4	4	2	2	1	3	3		
25	4	11.2	4	4	4	3	4	4	3	2	1	4	4		
	4	5.6	4	4	4	2	4	4	2	1	2	4	3		
26	4	11.2	3	4	3	3	4	4	1	1	3	1	3		
	4	5.6	2	3	2	2	4	4	1	1	2	2	3		
27	4	11.2	2	3	3	2	4	4	1	1	1	3	3		
	4	5.6	2	3	3	2	4	4	1	1	1	1	2		
28	4	11.2	2	4	4	3	4	4	2	1	3	4	4		
	4	5.6	3	3	3	2	3	3	1	0	1	1	3		
29	4	11.2	3	3	4	2	3	4	2	1	4	2	4		
	4	5.6	4	3	3	2	3	4	2	1	3	1	4		
30	4	11.2	3	3	3	3	4	4	3	2	2	2	3		
	4	5.6	4	3	3	2	4	3	1	1	2	1	3		

Tabelle I (Fortsetzung)

Pflanzenspezies													
Verbindung	WnB	kg/ha	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
31	4	11.2	2	4	3	4	4	4	1	2	2	2	3
	4	5.6	2	3	2	2	3	3	1	0	4	1	2
32	4	11.2	4	4	4	4	4	4	2	2	4	4	4
	4	5.6	2	4	4	4	4	4	2	2	2	4	4
33	4	11.2	4	4	3	4	4	4	3	4	4	3	4
	4	5.6	4	*	4	2	4	4	3	3	4	3	4
34	4	11.2	4	4	4	4	4	4	2	3	3	3	4
	4	5.6	2	3	4	2	4	3	2	3	3	3	3
35	4	11.2	4	4	3	3	4	4	2	3	3	3	4
	4	5.6	4	3	4	2	4	4	2	3	3	3	3
36	4	11.2	3	4	4	3	4	4	3	3	4	4	4
	4	5.6	4	4	2	3	4	3	2	3	4	2	3
37	4	11.2	4	4	4	3	4	4	3	3	4	4	4
	4	5.6	4	4	4	3	4	4	3	3	3	3	4
38	2	11.2	0	1	1	0	0	0	0	0	3	0	0
	2	5.6	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0

Tabelle I (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzenspezies										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
39	4	11.2	2	4	3	1	4	4	3	3	4	2	3
	4	5.6	2	3	2	1	2	2	3	2	4	2	3
40	4	11.2	1	2	1	1	4	1	1	1	2	0	2
42	4	11.2	4	4	4	4	4	3	3	4	4	3	4
	4	5.6	4	3	2	3	4	4	3	2	4	1	4

Tabelle II

Pflanzenespezies

Verbindung	WnB	kg/ha	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z
1	4	5.6	4	2	2	3	3	1	1	1	3	3	2	2	3	3	
	4	1.12	2	1	1	1	2	1	1	1	2	2	1	2	3	3	
	4	.28	1	1	0	1	1	1	1	0	2	2	1	0	1	1	1
2	4	5.6	4	3	2	3	3	3	4	2	4	4	3	3	4	3	3
	4	1.12	2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	2	2	
	2	.28	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	1
3	4	5.6	3	3	4	4	3	3	4	2	3	4	1	3	3	3	4
	4	1.12	2	1	1	1	2	2	1	1	2	1	1	2	2	2	2
	4	.28	1	0	0	0	1	1	0	1	1	0	0	0	1	1	1
4	4	5.6	4	3	2	3	3	3	1	2	4	4	3	1	2	3	3
	4	1.12	2	1	1	1	3	2	1	1	3	2	1	1	1	1	2
	4	.28	1	0	1	0	1	1	1	0	2	0	0	0	0	0	0
5	4	4.48	4	3	3	3	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	2	3	2	2	2	3	3	3	3	4	3	4
	4	.224	1	0	1	0	3	2	1	2	0	2	0	1	1	3	3

Tabelle II (Fortsetzung)

Pflanzenespezies

Verbindung	WnB	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	I
6	4	1.12	2	1	1	3	4	2	1	2	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	.28	1	1	1	1	3	2	1	2	2	2	2	2	1	3	2	3
	4	.056	1	0	0	0	1	1	0	1	1	0	1	0	0	1	1	2
7	4	1.12	0	0	0	0	1	2	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
8	4	1.12	1	1	1	1	2	2	1	1	0	2	3	2	1	0	1	4
9	4	5.6	4	3	2	3	3	3	3	*	4	4	4	4	3	4	4	4
	4	1.12	2	2	2	3	3	3	1	2	4	4	4	4	2	4	3	4
	4	.28	1	1	1	1	2	2	1	2	2	2	2	2	1	2	2	2
10	4	5.6	3	3	2	4	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	3	2	3	3	2	2	3	2	4	4	2	2	4	3	4
	4	.28	1	1	1	1	1	1	2	1	1	4	2	2	0	2	1	2
13	4	4.48	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	3	4	3	4	3	4
	4	1.12	1	2	1	2	2	3	2	2	2	3	1	1	2	4	3	3
	4	.224	1	0	0	2	2	1	1	1	1	3	1	1	1	4	2	3

Tabelle II (Fortsetzung)

Pflanzenespezies

Verbindung	WnB	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	E	E	C	J	S	K	T
14	4	5.6	3	3	3	3	3	2	1	2	4	4	4	4	4	2	4	4	4
	4	1.12	2	2	1	2	2	2	0	2	4	3	3	3	2	1	2	3	4
15	4	1.12	1	0	0	0	3	2	0	1	0	2	4	4	1	2	4	1	3
16	4	5.6	2	1	1	2	3	3	1	2	2	2	4	4	1	0	2	2	3
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	1	3	2	2	1	0	2	1	2
	4	.28	1	0	0	0	1	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
17	4	5.6	2	1	4	4	4	3	1	2	2	4	4	4	3	3	4	4	4
	4	1.12	2	0	1	2	4	3	1	2	2	4	3	2	2	2	2	2	4
	4	.28	1	1	1	1	2	1	0	1	0	2	2	2	1	1	1	1	2
18	4	5.6	2	2	3	3	4	2	2	2	1	4	4	4	1	3	3	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	1	3	2	2	1	1	2	2	3
19	4	5.6	3	1	1	4	3	3	2	2	3	4	4	4	3	1	4	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	1	2	2	2	1	0	3	1	3
	4	.28	1	0	0	0	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	1	1	1
20	4	5.6	1	2	3	4	4	2	4	2	2	4	4	4	3	3	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	1	2	2	1	1	1	4	4	4	2	1	2	2	3

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzenarten															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
21	4	5.6	2	1	1	3	3	2	1	1	1	2	2	1	1	2	2	3
	4	1.12	1	2	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	1	1	1
22	4	5.6	3	3	2	4	4	3	1	1	4	4	4	4	3	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	2	4	3	2	1	3	2	3
	4	.28	1	0	1	1	2	1	1	1	1	2	1	1	0	1	1	2
23	4	5.6	3	2	3	3	4	4	1	3	2	4	4	3	3	4	3	4
	4	1.12	2	1	1	2	3	2	1	2	2	4	4	2	1	3	2	4
	4	.28	1	1	1	0	1	1	0	1	1	4	2	1	0	1	1	2
24	4	5.6	4	4	2	4	4	4	2	4	3	4	4	4	3	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	3	4	2	1	2	3	4	4	2	1	4	4	4
	4	.28	1	0	0	1	2	1	0	1	1	4	2	1	0	1	1	2
25	4	5.6	3	3	2	4	4	3	1	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	3	3	2	1	2	2	4	3	3	1	3	2	3
	4	.28	1	0	0	0	2	1	0	1	2	3	2	1	0	1	1	2
26	4	5.6	4	3	4	4	4	3	2	4	4	4	4	4	3	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	3	3	2	1	2	2	4	4	4	2	4	4	4
	4	.28	1	1	1	1	2	2	1	2	1	2	2	2	1	4	3	3

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzensoorten															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	G	H	I	J	K
27	4	5.6	4	4	3	4	4	3	2	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	1	3	2	2	2	2	3	3	2	2	4	3	4
	4	.28	2	0	0	0	2	1	1	1	1	2	2	2	1	2	2	2
28	4	5.6	3	4	3	3	4	3	2	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	2	3	2	1	2	2	3	3	2	2	4	3	3
	4	.28	1	0	1	1	2	2	1	1	2	2	2	2	1	2	2	2
29	4	5.6	4	4	4	3	3	4	1	4	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	2	1	2	3	2	1	2	2	4	4	2	2	3	3	4
	4	.28	1	0	1	1	2	1	1	1	2	2	2	1	0	2	2	2
30	4	5.6	4	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	1	2	1	1	2	2	4	4	4	1	2	2	4
	4	.28	1	1	1	1	2	1	1	1	2	2	2	2	0	2	2	2
31	4	5.6	3	3	2	2	3	3	1	3	3	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	3	1	1	4	4	2	2	2	4	4	4	3	3	3	3
	4	.28	1	0	0	1	2	1	1	1	1	3	2	1	1	1	1	2

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzenespezies															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
32	4	5.6	4	4	3	4	4	4	2	3	4	4	4	4	4	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	1	2	3	1	1	4	3	2	3	1	2	3	3
	4	.28	1	1	0	1	1	1	0	0	1	1	1	1	0	1	2	2
33	4	5.6	2	3	2	4	4	3	1	2	1	4	4	3	4	4	4	3
	4	1.12	0	2	1	1	4	2	1	1	0	2	1	1	1	1	1	2
	4	.28	1	1	0	0	2	1	0	1	0	1	1	0	0	0	0	2
34	4	5.6	3	3	3	4	4	4	2	2	2	4	2	1	3	4	4	4
	4	1.12	2	1	1	0	4	3	1	1	1	4	2	1	2	2	2	2
	4	.28	1	*	0	0	2	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1
35	4	5.6	2	2	1	4	4	3	2	2	2	4	4	2	2	4	3	4
	4	1.12	1	2	1	1	2	2	1	1	1	3	2	1	1	2	2	2
	2	.28	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
36	4	5.6	3	2	3	3	4	3	3	2	2	3	4	3	3	3	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	2	2	1	2	1	2	1	1	1	1	2	2
	4	.28	1	0	0	1	1	1	0	1	1	1	0	0	1	0	0	1

Tabelle II (Fortsetzung)

Verbindung	WnB	kg/ha	Pflanzenspezies															
			L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
37	4	5.6	3	1	1	3	4	3	1	2	1	4	3	2	1	3	3	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	2	1	1	0	3	2	1	1	2	3	3
	4	.28	1	0	1	1	3	2	1	1	0	2	1	0	1	1	2	2
39	4	5.6	2	3	3	4	4	3	4	2	2	4	4	3	3	4	4	3
	4	1.12	1	2	1	1	2	1	1	2	1	2	3	1	1	2	2	3
	4	.28	1	0	1	0	1	1	0	1	0	2	1	1	0	1	1	2
42	4	5.6	3	4	2	4	3	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4
	4	1.12	1	1	1	1	3	3	1	2	2	4	4	1	1	3	3	3
	4	.28	1	0	0	0	1	1	1	1	1	3	3	1	1	1	1	3

Beispiel 52

Die voraufbauherbicide Wirksamkeit der verschiedenen, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Verbindungen wird nachfolgend demonstriert. Pflanzenerde von guter Qualität wird in Aluminiumpfannen gegeben und bis zu einer Tiefe von 9,5 bis 12,7 mm von oben her verdichtet. Eine vorherbestimmte Anzahl von Samenkörnern oder Pflanzentrieben von jeder der verschiedenen Pflanzenarten wird oben auf die Erde in jeder Pfanne gelegt und dann eingepreßt. Die herbiciden Zubereitungen werden unter Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Wirkstoffe (wie im Beispiel 51 beschrieben) angewandt, indem man sie mit der Oberschicht des Bodens mischt oder sie in die Oberschicht des Bodens einbringt.

Bei diesem Verfahren wird die Erde, die zum Abdecken der Sämlinge oder der Triebe erforderlich ist, gewogen und mit einer herbiciden Zubereitung, die die bekannte Menge Wirkstoff enthält, gemischt. Die Pfannen werden dann mit dem Gemisch gefüllt und eingeebnet. Die Bewässerung erfolgt durch Feuchtigkeitsaufnahme durch Öffnungen im Boden der Pfanne. Die Samen und Triebe enthaltenden Pfannen werden auf ein nasses Sandbad gestellt und etwa zwei Wochen unter den üblichen Bedingungen von Sonnenlicht und Bewässerung gehalten. Nach dieser Zeit wird die Anzahl der aufgelaufenen Pflanzen jeder Art festgestellt und mit einer nicht

behandelten Kontrolle verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle III niedergelegt.

Zur Kennzeichnung der vorausflaufherbiciden Wirksamkeit verwendet man den nachfolgenden Index, der den durchschnittlich erreichten Prozentsatz der Kontrolle der Spezies angibt.

<u>Kontrolle</u>	<u>Index</u>
0 bis 25 %	0
26 bis 50 %	1
51 bis 75 %	2
76 bis 100 %	3

Die Pflanzenspezies sind in der Tabelle III mit dem gleichen Buchstaben wie in Beispiel 51 angegeben.

Tabelle III

<u>Verbindung</u>	<u>kg/ha</u>	<u>Pflanzenpezies</u>										
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>
1	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	11.2	2	0	0	0	0	0	1	0	3	0	0
3	11.2	3	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0
4	11.2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	11.2	3	0	3	0	1	0	0	1	2	1	0
6	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
9	11.2	3	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
10	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	11.2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	11.2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	11.2	2	0	0	3	3	0	0	0	1	0	0
14	11.2	3	0	0	0	3	0	0	0	1	0	1
15	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	11.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle III (Fortsetzung)

[illegible]

Aus den in Tabelle I und II dargestellten Untersuchungsergebnissen ist zu ersehen, daß die nachauflaufherbicide Wirksamkeit der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen größtenteils allgemeiner Natur ist. In bestimmten spezifischen Fällen liegt jedoch eine gewisse Selektivität vor. Andererseits zeigen die Untersuchungsergebnisse der nachauflaufherbiciden Aktivität klar die selektive Wirkung gegen Ackerkratzdistel und wenige andere Spezies. Es ist darauf hinzuweisen, daß jede für die obigen Untersuchungen ausgewählte individuelle Spezies ein typisches Mitglied einer bekannten Familie von Pflanzenspezies ist.

Die herbiciden Zubereitungen, einschließlich der Konzentrate, die eine Verdünnung vor der Anwendung erforderlich machen, enthalten zumindest 5 bis 95 Gewichtsteile an zumindest einem Wirkstoff und 5 bis 95 Gewichtsteile Adjuvans in flüssiger oder fester Form, beispielsweise etwa 0,25 bis 25 Gewichtsteile Netzmittel, etwa 0,25 bis 25 Gewichtsteile Dispergiermittel und 4,5 bis etwa 94,5 Gewichtsteile inertes flüssiges Streckmittel, zum Beispiel Wasser, wobei sich alle Teile auf das Gewicht der Gesamtzubereitung beziehen. Sofern erforderlich, können etwa 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile inertes flüssiges Streckmittel durch einen Korrosionsinhibitor oder ein Antischaummittel, oder durch beide, ersetzt

werden. Die Zubereitungen in Form von feinverteilten, teilchenförmigen Feststoffen, Pellets, Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen werden hergestellt, indem man den Wirkstoff mit einem Adjuvans, einschließlich Verdünnungsmittel, Streckmittel, Trägern und Konditionierungsmitteln mischt. Es kann daher der Wirkstoff zusammen mit einem Adjuvans, wie einem feinverteilten Feststoff, einer Flüssigkeit organischen Ursprungs, Wasser, einem Netzmittel, einem Dispergiermittel, einem Emulgiermittel, oder irgendeiner Kombination dieser Möglichkeiten, verwendet werden. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und Zweckmäßigkeit ist Wasser das bevorzugte Verdünnungsmittel.

Die herbiciden Zubereitungen, die man mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen erhält, insbesondere die Flüssigkeiten und löslichen Pulver, enthalten vorzugsweise als Konditionierungsmittel ein oder mehrere oberflächenaktive Mittel in ausreichenden Mengen, um eine gegebene Zubereitung in Wasser oder in Öl leicht dispergierbar zu machen. Das Einbringen eines oberflächenaktiven Mittels in die Zubereitungen erhöht ihren Wirkungsgrad wesentlich. Unter die Bezeichnung "oberflächenaktives Mittel", wie sie hier verwendet wird, fallen Netzmittel, Dispergiermittel, Suspendierungsmittel und Emulgiermittel. Es können anionische, kationische und nichtionische Mittel ohne Schwierigkeit verwendet werden.

Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzol- und Alkyl-naphthalinsulfonate, sulfatierte Fettalkohole, -amine oder -säureamide, langkettige Säureester von Natriumisothionat, Ester von Natriumsulfosuccinat, sulfatierte oder sulfonierte Fettsäureester von Petrolsulfonaten, sulfonierte Pflanzenöle, Polyoxyäthylenderivate von Phenolen und Alkylphenolen (insbesondere Isooctylphenol und Nonylphenol) und Polyoxyäthylenderivate von mono-höheren Fettsäureestern von Hexitolanhydriden (zum Beispiel Sorbitan). Bevorzugte Dispergiermittel sind Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumlignin, Sulfonate, polymere Alkyl-naphthalinsulfonate, Natrium-naphthalinsulfonat, Polymethylenbis-naphthalinsulfonat und Natrium-N-methyl-N-(langkettige Säure)-taurate.

Wasserdispergierbare Pulverzubereitungen können dadurch hergestellt werden, daß sie einen oder mehrere Wirkstoffe, ein inertes festes Streckmittel und ein oder mehrere Netz- und/oder Dispergiermittel enthalten. Die inerten festen Streckmittel sind gewöhnlich mineralischen Ursprungs, wie natürliche Tone, Diatomeenerde und synthetische Mineralien von Siliciumdioxid und dergleichen. Beispiele derartiger Streckmittel sind Kaolinite, Attapulgiton und synthetisches Magnesiumsilicat. Die wasserdispergierbaren Pulver enthalten üblicherweise etwa 5 bis etwa 95 Gewichtsteile Wirkstoff, etwa 0,25 bis 25 Gewichtsteile Netzmittel, etwa 0,25 bis

25 Gewichtsteile Dispergiermittel und 4,5 bis etwa 94,5 Gewichtsteile inertes festes Streckmittel, wobei sich alle Teile auf das Gewicht der Gesamtzubereitung beziehen. Sofern erforderlich, können etwa 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile festes inertes Streckmittel durch einen Korrosionsinhibitor oder ein Antischaummittel, oder durch beide, ersetzt werden.

Wässrige Suspensionen können dadurch hergestellt werden, daß man eine wässrige Aufschlammung von wasserunlöslichem Wirkstoff in Gegenwart von Dispergiermitteln zusammenmischt und zur Vermahlung bringt, um dadurch eine konzentrierte Aufschlammung von feinverteilten Teilchen zu erhalten. Die erhaltene konzentrierte wässrige Suspension ist durch eine extrem kleine Teilchengröße gekennzeichnet, so daß nach Verdünnen und Versprühen die Abdeckung sehr einheitlich ist; die Suspension enthält gewöhnlich 5 bis etwa 95 Gewichtsteile Wirkstoff, etwa 0,25 bis 25 Gewichtsteile Dispergiermittel und etwa 4,5 bis 94,5 Gewichtsteile Wasser.

Emulgierbare Öle sind gewöhnlich Lösungen des Wirkstoffes in mit Wasser nicht mischbaren oder teilweise mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, zusammen mit einem oberflächenaktiven Mittel. Zu geeigneten Lösungsmitteln für den gemäß Erfindung hergestellten Wirkstoff gehören Kohlenwasserstoffe und mit Wasser nicht mischbare Äther, Ester oder

Ketone. Die emulgierbaren Ölzubereitungen enthalten gewöhnlich etwa 5 bis 95 Gewichtsteile Wirkstoff, etwa 1 bis 50 Teile oberflächenaktives Mittel und etwa 4 bis 94 Teile Lösungsmittel, wobei alle Teile Gewichtsteile sind und sich auf das Gesamtgewicht des emulgierbaren Öls beziehen.

Obgleich die Zubereitungen, die mit den gemäß Erfindung hergestellten Verbindungen erhalten werden, ebenso andere Zuschlagstoffe, beispielsweise Düngemittel, phytotoxische Mittel und pflanzenwuchsregulierende Mittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und dergleichen als Adjuvantien, oder zusammen mit irgendeinem der oben beschriebenen Adjuvantien enthalten können, wird es bevorzugt, die Zubereitungen allein, gegebenenfalls unter nachfolgenden Behandlungen mit anderen phytotoxischen Mitteln, Düngemitteln und dergleichen zu verwenden, um eine maximale Wirkung zu erreichen. Beispielsweise kann das Feld mit einer Zubereitung entweder vor oder nach dem Düngen mit künstlichen Düngemitteln, durch Anwendung anderer phytotoxischer Mittel und dergleichen, behandelt werden. Die Zubereitungen können ebenso mit anderen Materialien gemischt werden, zum Beispiel mit Düngemitteln, anderen phytotoxischen Mitteln, usw., und sie können in einer einzigen Anwendung verwendet werden. Zu den chemischen Verbindungen, die zusammen mit den gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wirkstoffen, ent-

weder gleichzeitig oder nacheinander, eingesetzt werden können, gehören beispielsweise Triazine, Harnstoffe, Carbamate, Acetamide, Acetanilide, Uracile, Essigsäuren, Phenole, Thiolcarbamate, Triazole, Benzoessäuren, Nitrile und dergleichen.

Zu Düngemitteln, die zusammen mit den Wirkstoffen eingesetzt werden können, gehören beispielsweise Ammoniumnitrat, Harnstoff, Kali und Superphosphat.

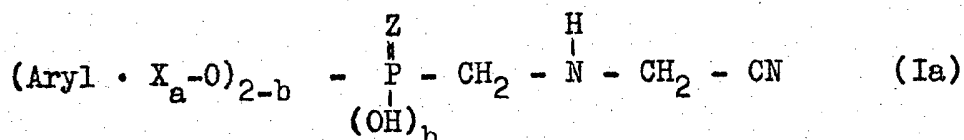
Die Anwendung von flüssigen und teilchenförmigen festen Zubereitungen auf Pflanzen oder Boden kann mittels geeigneter Verfahren erfolgen, zum Beispiel mit Pulverzerstäubern, Baum- und Handsprühgeräten und Sprühzerstäubern. Die Zubereitungen können ebenso aus Flugzeugen als Staub oder als Sprühmittel wegen ihrer Wirksamkeit bei geringen Dosierungen abgelassen werden. Die Anwendung von herbiciden Zubereitungen auf Wasserpflanzen wird üblicherweise in der Weise durchgeführt, daß man denjenigen Bereich der wässerigen Medien mit den Zubereitungen beaufschlagt, in dem die Kontrolle der Wasserpflanzen gewünscht wird.

Die genaue Menge an benötigtem Wirkstoff ist abhängig von dem Ansprechen der gewünschten Pflanze, sowie anderen Faktoren, wie der Pflanzenart und deren Entwicklungszustand, der Niederschlagsmenge, sowie der spezifischen verwendeten,

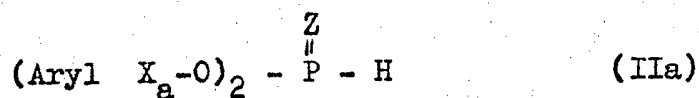
erfindungsgemäß hergestellten Verbindung. Bei der Blattbehandlung zur Kontrolle des vegetativen Wuchses werden die Wirkstoffe in Mengen von etwa 0,112 bis etwa 22,4 kg/ha, oder darüber, angewandt. Zu Voraufbau-Behandlungen kann die Anwendungsmenge im Bereich von etwa 0,56 bis etwa 22,4 kg/ha, oder darüber, liegen. Für die Zwecke der Kontrolle von Wasserpflanzen können die Wirkstoffe in Mengen von etwa 0,01 Teile (ppm) bis etwa 1000 ppm, bezogen auf das wässrige Medium, verwendet werden. Die jeweils wirksame Menge zur phytotoxischen oder herbiciden Kontrolle läßt sich von einem Fachmann leicht aus den Lehren dieser Beschreibung, einschließlich den Beispielen, ableiten.

Erfindungsanspruch:

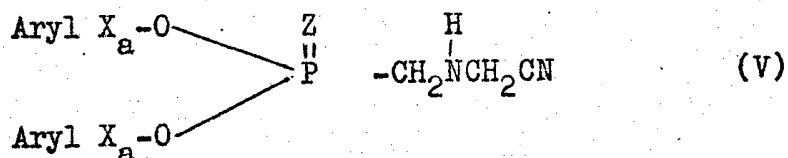
1. Verfahren zur Herstellung von neuen Verbindungen der allgemeinen Formel



worin Aryl, Phenyl oder Naphthyl, jeder Substituent X an der Arylgruppe Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy und Alkylthio mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Methylendioxy, Trifluormethyl und/oder Nitro, Z Sauerstoff oder Schwefel, a eine ganze Zahl von 0 bis 3 und b Null oder 1 ist bzw. deren sauren und alkalischen Salzen, gekennzeichnet dadurch, daß man ein Diarylphosphit der allgemeinen Formel



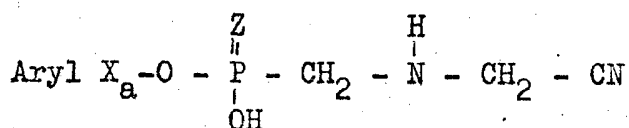
worin X, Z und a die oben definierte Bedeutung haben und 1,3,5-Tricyanomethyl-hexahydro-1,3,5-triazin (III) ohne einen Säurekatalysator umgesetzt, den Diester der allgemeinen Formel



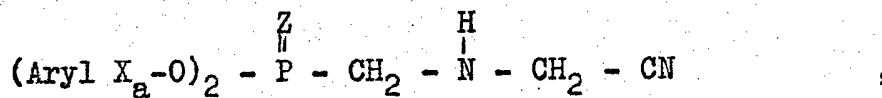
gegebenenfalls durch Hydrolyse in den Monoester überführt und aus erhaltenen Verbindungen gewünschtenfalls durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxiden und/oder Tetraalkylammoniumhydroxid, worin die Alkylreste 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, basische Salze und aus Verbindungen der allgemeinen Formel (V) durch Umsetzung mit einer starken Säure, die einen pK_a -Wert in

Wasser von maximal 2,5 und die ein Salz mit der Amino-
gruppe bilden kann, saure Salze bildet.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
man die Reaktion bei einer Temperatur zwischen 25 und
110 °C durchführt.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet da-
durch, daß man das Diarylphosphit und das Triazin zu-
sammen in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels um-
setzt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Punkte 1 bis 3,
gekennzeichnet dadurch, daß man als Diarylphosphit
Diphenylphosphit, Di-(m-chlorphenyl)-phosphit, Di-
(p-methoxyphenyl)-phosphit, Di-(3,4-dimethylphenyl)-
phosphit oder Di-(p-fluorphenyl)-phosphit einsetzt.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
man die Reaktion zur Bildung eines sauren Salzes mit
im wesentlichen gleichen molaren Verhältnissen starke
Säure und Diester durchführt.
6. Verfahren nach den Punkten 1 oder 5, gekennzeichnet
dadurch, daß man als Diester O,O-Diphenyl-N-phospon-
methylglycinnitril und als starke Säure Bromwasser-
stoffsäure, Trifluoressigsäure oder Methansulfonsäure
einsetzt.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
man zur Herstellung eines Monoesters der allgemeinen
Formel



worin Aryl, X, a und Z die gleichen Bedeutungen wie im Anspruch 1 haben, einen Diester der allgemeinen Formel



worin Aryl, X, a und Z die oben definierten Bedeutungen haben, gelöst in einem inerten Lösungsmittel, das eine äquivalente Menge Wasser enthält, um die Hydrolyse von einer (Aryl X_a-O)-Gruppe zu bewirken, hydrolysiert.

8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß man als den Diester O,O-Di-(phenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril, O,O-Di-(m-nitrophenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril oder O,O-Di-(o-chlorphenyl)-N-phosphonmethylglycinnitril einsetzt.