



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 206 318

Int.Cl.³ 3(51) A 01 N 57/34
A 01 N 57/20
A 01 N 57/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N/ 2418 725	(22)	22.07.82	(44)	25.01.84
(31)	295,345;374,339	(32)	24.08.81;05.05.82	(33)	US;US

(71) siehe (73)
(72) LARGE, GEORGE B.; BUREN, LAWRENCE L., US
(73) STAUFFER CHEMICAL CO., WESTPORT, US
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 61109/12/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) HERBIZIDZUSAMMENSETZUNG

(57) Die Erfindung betrifft Herbizidzusammensetzungen für die Anwendung in der Landwirtschaft. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Zusammensetzungen für den Einsatz als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den neuen Herbizidzusammensetzungen neuartige Phosphonium-Salze von N-Phosphonomethylglyzin mit der Formel angewandt, in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander aus der aus $C_1 \dots C_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertem Phenyl und substituiertem Benzyl bestehenden Gruppe ausgewählt wurde, wobei die genannten Substituenten unabhängig voneinander unter Halogen, einer niederen Alkoxy-Gruppe oder einer niederen Alkyl-Gruppe ausgewählt werden — vorausgesetzt, daß es sich bei mindestens einem der Radikale R^1 , R^2 , R^3 und R^4 um Benzyl, substituiertes Benzyl oder substituiertes Phenyl handelt. Formel

24 1872 5

- 1 -

Berlin, den 30. 3. 83

AP A 01 N/241 872

61 109 12/37

Herbizidzusammensetzung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Anmeldung ist eine teilweise Fortsetzung der am 24. August 1981 registrierten ebenfalls anhängigen Patentanmeldung der U.S.-Seriennummer 295 345.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neuartige chemische Verbindungen und deren Einsatz als Herbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf Phosphoniumsalze von N-Phosphonomethylglyzin.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

N-Phosphonomethylglyzin ist eine weithin bekannte Chemikalie, die im Handel als Mono-Isopropylamin-Salz für die Verwendung als Herbizid sowie in Gestalt des Natriumsalzes als Wachstumsregulator für Zuckerrohr käuflich erworben werden kann. Bekannt sind auch verschiedene andere Salze einschließlich substituierter Ammoniumsalze, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Herbizidzusammensetzungen mit einem breiten Anwendungsspektrum als Herbizide und Pflanzenwuchsregulatoren.

24 187 2 5 - 2 -

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Klasse des N-Phosphonomethylglyzins mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden.

Erfindungsgemäß wird eine neue Klasse von Salzen des N-Phosphonomethylglyzins zur Verfügung gestellt, welche Wirksamkeit als Nachauflaufherbizide und Pflanzenwachstumsregulatoren aufweisen. Ob eine herbizide oder wachstumsregulierende Wirkung erzielt werden kann, hängt von der Kultur ab, welcher die Salze verabreicht werden; weiter hängt es vom Applikationsverfahren, der Art und dem Ausmaß der vorhandenen Unkräuter sowie von der Aufwandmenge ab. Die Ermittlung der geeigneten Kombination derartiger Faktoren liegt durchaus in der Kompetenz des Agrarfachmannes.

Herbizidwirkungen reichen von einer teilweisen Bekämpfung bis zur vollständigen Abtötung von Unkräutern oder allgemein unerwünschter Vegetation. Mitunter wird aus Kostengründen oder im Interesse einer möglichst geringen Schädigung des Nutzpflanzenbestandes (in Abhängigkeit von dem zu schützenden Nutzpflanzenbestand) eher eine teilweise als eine vollständige Bekämpfung bevorzugt. Die das Pflanzenwachstum regulierenden Wirkungen sind etwas weiter variiert und beinhalten auch eine Defoliation und eine Hemmung des vegetativen Wachstums.

Defoliation kann angewendet werden, um das Wachstum produktiver Pflanzenteile zu fördern und den Ernteprozess zu er-

241872 5

- 3 -

leichtern. Nützlich ist dies insbesondere bei Flachs, Baumwolle und Bohnenpflanzen. Obwohl durch die Defoliation die Blätter der Pflanze abgetötet werden, wird doch der Rest der Pflanze nicht geschädigt, so daß keine herbizide Wirksamkeit vorliegt. Tatsächlich ist es für eine Defoliation nachteilig, die Pflanze selbst abzutöten, da die Blätter an einer toten Pflanze viel fester anhaften.

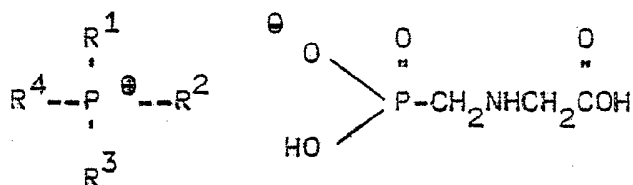
Die Hemmung des vegetativen Wachstums erweist sich in bestimmten Fällen als vorteilhaft. Bei bestimmten Pflanzen bewirkt sie eine Verringerung oder Eliminierung der normalen Apikaldominanz, was wiederum zu Verkürzungen des Hauptstengels und verstärktem Seitenzweigwachstum führt. Das Ergebnis sind kleinere, buschigere Pflanzen mit erhöhter Widerstandsfähigkeit gegenüber Dürre und Schädlingsbefall. Günstig ist auch eine Verzögerung des vegetativen Wachstums von Sportplatz-Rasen im Interesse einer Verringerung der vertikalen Wachstumsrate, einer intensivierten Wurzelentwicklung und der Erzeugung eines dichteren, festeren Rasens. Die Verzögerung bei Sportplatz-Rasen dient auch der Verlängerung der Intervalle zwischen den einzelnen Schnittterminen der Plätze, Golfbahnen und ähnlichen Grasflächen. Bei Silofutterpflanzen, Kartoffeln, Zuckerrohr, Rüben, Trauben, Melonen und Obstbäumen steigert die Verzögerung des vegetativen Wachstums den Kohlenhydratgehalt der Pflanzen und Früchte zum Zeitpunkt der Ernte. Es wird angenommen, daß eine Wachstumsverzögerung oder -unterdrückung im geeigneten Entwicklungsstadium die Menge der für das vegetative Wachstum verfügbaren Kohlenhydrate vermindert und damit den Stärke- und/oder Saccharosegehalt fördert. Die Verzögerung

241872 5

- 4 -

des vegetativen Wachstums bei Obstbäumen bewirkt kürzere Äste und eine größere Fülligkeit der Baumgestalt; häufig bewirkt sie auch ein verringertes Längenwachstum. Diese Faktoren erleichtern den Zugang zum Obstbaum und vereinfachen den Erntevorgang.

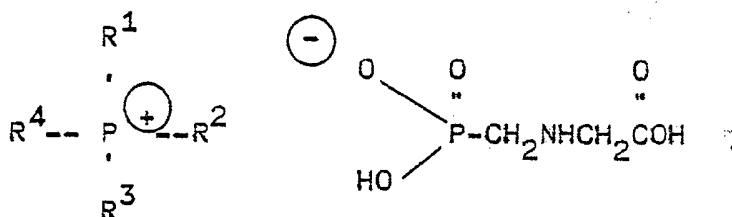
Erfindungsgemäß werden als Wirkstoffe in den neuen Herbizidzusammensetzungen mit Brauchbarkeit zur Bekämpfung von unerwünschter Vegetation und zur Regulierung des natürlichen Wachstums oder der Entwicklung von Pflanzen eine neuartige Klasse von N-Phosphonomethylglyzin-Salzen verwendet. Diese neuartigen Salze bestehen im wesentlichen aus einem substituierten Phosphonium-Kation und einem Glyzylmethylphosphonat-Anion. Diese Salze können durch die Formel



dargestellt werden, in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander aus der aus $\text{C}_1 \dots \text{C}_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertem Benzyl und substituiertem Phenyl bestehenden Gruppe ausgewählt werden, wobei die genannten Substituenten unabhängig voneinander unter Halogen, einer niederen Alkoxy-Gruppe oder einer niederen Alkylgruppe ausgewählt werden - vorausgesetzt, daß es sich bei mindestens einem der Radikale R^1 , R^2 , R^3 und R^4 um Benzyl, substituiertes Phenyl oder substituiertes Benzyl handelt. Darüber hinaus haben diese Salze die Formel

241872 5

- 5 -



in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander aus der $C_1 \dots C_{10}$ -Alkyl und Phenyl bestehenden Gruppe ausgewählt wurden.

Innerhalb des Geltungsbereiches der obigen Formel werden bestimmte Verkörperungen bevorzugt, und zwar jene, in denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander aus $C_1 \dots C_6$ -Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertem Phenyl (wobei der Substituent Chlor ist), einer niederen Alkylgruppe oder einer niederen Alkoxygruppe und einem substituierten Benzyl (wobei der Substituent Chlor ist) ausgewählt wurde. Am meisten bevorzugt sind jene Verkörperungen, bei denen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 identisch sind und unter $C_1 \dots C_4$ -Alkyl und Phenyl ausgewählt wurden. Es werden jedoch auch gemischte Substituenten bevorzugt, bei denen eine innerhalb der obigen Beschreibung liegende Aktivität gewonnen wird.

Unter dem Begriff niedere Alkylgruppe und niedere Alkoxygruppe seien jene Gruppen verstanden, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, wobei diese in unverzweigter, verzweigter oder zyklischer Konfiguration vorliegen können, so beispielsweise Methyl, Methoxyethyl, Ethoxy, Propyl, Propoxy, Butyl, Zyklobutyl, Isobutyl, Butoxy und dergleichen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich ferner auf ein Ver-

24 187 2 5

- 6 -

fahren zur Bekämpfung unerwünschter Vegetation, bestehend darin, daß einer derartigen Vegetation eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der obigen Formel im Nachauf-
lauf-Stadium appliziert wird.

Darüber hinaus bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Regulierung des natürlichen Wachstums oder der Entwicklung von Pflanzen, welches darin besteht, daß den genannten Pflanzen eine regulierend wirkende nicht letale Menge einer Verbindung der obigen Formel verabreicht wird.

Der Begriff "herbizid wirksame Menge" bezeichnet jedwede Menge der hier offengelegten Verbindungen, welche eine Pflanze abtöten oder deren Wachstum in substantieller Weise hemmen kann. Unter "Pflanzen" werden keimende Samen, auflaufende Keimpflanzen sowie etablierte Vegetation einschließlich Wurzeln und oberirdischer Pflanzenteile verstanden.

Der Begriff "natürliches Wachstum oder Entwicklung" bezeichnet den normalen Lebenszyklus einer Pflanze in Obereinstimmung mit ihrer Genetik und Umwelt sowie bei Fehlen künstlicher äußerer Einflüsse. Eine bevorzugte Nutzanwendung der hier behandelten Verbindungen ist die Steigerung des Saccharosegehaltes von Freiland-Zuckerrohr und -sorghum. Der Begriff "regulierend" bezeichnet im vorliegenden Sinnzusammenhang eine durch chemische Mittel bewirkte temporäre oder permanente Modifikation oder Variation des normalen Lebenszyklus einer Pflanze bis kurz vor deren Abtötung.

241872 5

- 7 -

Erfindungsgemäß erfolgt die Unkrautbekämpfung am wirksamsten durch Einsetzen der Verbindungen unmittelbar nach dem Auflaufen der Unkräuter. Eine Regulierung des natürlichen Wachstums oder der Entwicklung von Beständen wird andererseits durch Einsetzen der Verbindungen an oberirdischen Teilen der Nutzpflanzen etwa 4 bis 10 Wochen vor deren Ernte erreicht. Zur Erzielung der letztgenannten Wirkung wird eine wachstumsregulierende Menge ohne herbizides Ergebnis eingesetzt. Wie sich für den Fachmann von selbst versteht, variieren die zu diesem Zweck verwendeten wirksamen Aufwandmengen nicht nur im Hinblick auf das zur Behandlung ausgewählte spezielle Material, sondern auch in Abhängigkeit von dem zu erreichenden regulatorischen Effekt, in Abhängigkeit von der zu behandelnden Pflanzenart sowie deren Entwicklungsstadium wie auch in Abhängigkeit davon, ob eine andauernde oder nur eine vorübergehende regulatorische Wirkung beabsichtigt ist. Weitere die geeignete Aufwandmenge bestimmende Faktoren sind die Art der Präparat-Verabreichung wie auch die Wetterbedingungen etwa in bezug auf Temperatur und Niederschlag. Die resultierende Regulierung kann sich aus der Wirkung des chemischen Regulationsstoffes entweder auf die physiologischen Vorgänge in der Pflanze oder auf die Morphologie der Pflanze oder auch aus deren Kombination oder Aufeinanderfolge ergeben.

Morphologische Veränderungen manifestieren sich im allgemeinen durch Veränderungen von Größe, Gestalt, Farbe oder Textur der behandelten Pflanze oder irgendwelcher ihrer Teile; sie manifestieren sich auch in Veränderungen der Quantität der von der Pflanze gebildeten Früchte oder Blü-

241872 5 - 8 -

ten. Physiologische Veränderungen hinwiederum treten innerhalb der behandelten Pflanze auf und bleiben dem Blick gewöhnlich verborgen. Veränderungen dieses Typs treten am häufigsten hinsichtlich Bildung, Lokation, Speicherung oder Einsatz von natürlicherweise in der Pflanze vorkommenden Chemikalien, wie etwa von Hormonen, auf. Derartige Veränderungen können durch sie begleitende morphologische Veränderungen nachgewiesen werden; dies ist durch verschiedene dem Fachmann bekannte analytische Verfahren möglich. Regulationswirkungen treten in einer ganzen Anzahl von unterschiedlichen Wegen auf, wobei sich Variationen in Abhängigkeit von der Pflanzenart und der Aufwandmenge des Regulationsstoffes ergeben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ohne weiteres aus N-Phosphonomethylglyzin hergestellt werden, indem dieses mit dem in geeigneter Weise substituierten Phosphoniumhalogenid in Anwesenheit von Propylenoxid zur Reaktion gebracht wird. N-Phosphonomethylglyzin selbst kann durch die Phosphonomethylation von Glyzin, die Reaktion von Ethylglyzinat mit Formaldehyd und Diethylphosphit oder die Oxydation des N-Phosphinomethylglyzins hergestellt werden. Derartige Verfahren sind in der US-PS Nr. 3 799 758 (Franz, 26. März 1974) beschrieben.

Andererseits werden die erfindungsgemäßen Verbindungen durch Zusammengeben von einem Äquivalent N-Phosphonomethylglyzin und einem Äquivalent des organischen Salzes in Methanol und Wasser unter Verrühren zubereitet. Sodann wird in einer äquivalenten Menge Silberoxid in kleinen Portionen

241872 5 - 9 -

über eine gewisse Zeitspanne hinweg zugesetzt, wobei das Verrühren des Reaktionsgemisches über mehrere Stunden hinweg fortgesetzt wird. Das Produkt kann in herkömmlicher Weise wie etwa durch Filtration gewonnen werden, worauf die entstehende homogene Lösung konzentriert wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Die folgenden Ausführungsbeispiele beabsichtigen eine lediglich veranschaulichende, nicht aber eingrenzende Darstellung der Zubereitung von erfindungsgemäßen Verbindungen sowie deren Wirksamkeit bei der Bekämpfung von unerwünschter Vegetation sowie bei der Regulierung von Pflanzenwachstum.

Ausführungsbeispiel 1

Herstellung von Mono-tetra-n-butylphosphonium-Salz von N-Phosphonomethylglyzin

Eine Probemenge des Mono-isopropylamin-Salzes von N-Phosphonomethylglyzin wurde von der Monsanto Agricultural Products Co., St. Louis, Missouri, in Gestalt einer 41 Masse-% des aktiven Bestandteiles enthaltenden wäßrigen Lösung bezogen. Ein Anteil von 51,5 g (0,125 Mol) dieser Lösung wurde mit 75 ml Wasser verdünnt und mit 10,4 ml 12 N Salzsäure (0,125 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang verrührt, das feste Produkt wurde abgefiltert. Das

241872 5

- 10 -

Produkt wurde nacheinander mit Wasser, Ethanol und Azeton gewaschen und daran anschließend in einem Trockenschrank getrocknet. Die Ausbeute bestand in 15,8 g (75 % der theoretischen Menge) N-Phosphonomethylglyzin.

Eine Teilmenge von 3,4 g (0,02 Mol) dieser Substanz wurde mit 6,8 g (0,02 Mol) Tetra-n-butylphosphoniumbromid sowie 20 ml Propylenoxid in 100 ml Wasser zusammengegeben. Das Gemisch wurde über 30 min hinweg allmählich auf 50 °C erwärmt, sodann wurden Wasser und flüchtige Bestandteile abgestreift, um eine Ausbeute von 11,0 g eines klaren Öles mit einem Brechungsindex von $n_D^{30} = 1,5851$ zu ergeben. Die Identität des Produktes als des Mono-tetra-n-butylphosphonium-Salzes von N-Phosphonomethylglyzin wurde mittels C^{13} -kernmagnetischer Resonanz und vermittels Infrarot-Spektroskopie bestätigt.

Ausführungsbeispiel 2

Herstellung von Mono-tetramethylphosphonium-Salz von N-Phosphonomethylglyzin

Eine Teilmenge von 1,4 g (0,0083 Mol) des in Ausführungsbeispiel 1 zubereiteten N-Phosphonomethylglyzins wurde mit 1,8 g (0,0083 Mol) Tetramethylphosphoniumiodid in 100 ml Wasser zusammengegeben. Das Gemisch wurde auf 50 °C erwärmt und eine Stunde lang verrührt. Es wurde dann daran anschließend auf 15 °C abgekühlt und mit 6 ml Propylenoxid versetzt. Das Verrühren wurde bei Zimmertemperatur weitere 2 h aufrechterhalten. Die Reaktionsmischung wurde nun mit 150 ml Diethylether extrahiert. Die wäßrige Phase wurde sodann ab-

241872 5 - 11 -

gestreift, um eine Ausbeute von 30 g Produkt zu erbringen; das Produkt wurde nun aufgelöst und weiter mit Tetrahydrofuran und Ether desorbiert, um 2,3 g Ausbeute eines festen Produktes zu erbringen, welches bei 80 °C Zersetzungerscheinungen zeigte. Die Identität als Monotetramethylphosphonium-Salz von N-Phosphonomethylglyzin wurde mittels C^{13} -NMR bestätigt.

Ausführungsbeispiel 3

Herstellung von Mono-tetraphenylphosphonium-Salz von N-Phosphonomethylglyzin

Die Vorgehensweise von Ausführungsbeispiel 2 wurde wiederholt, wobei 1,7 g (0,01 Mol) N-Phosphonomethylglyzin, 4,66 g (0,01 Mol) Tetraphenylphosphoniumiodid und 3 ml Propylenoxid verwendet wurden. Die Ausbeute bestand aus 6,2 g eines flüssigen Produktes mit einem Brechungsindex von $n_D^{30} = 1,5768$; durch C^{13} -NMR konnte bestätigt werden, daß es sich dabei um das Monotetraphenylphosphonium-Salz von N-Phosphonomethylglyzin handelte.

Ausführungsbeispiel 4

Herstellung von Mono-tributyl-2,4-dichlorbenzylphosphonium-Salz von N-Phosphonomethylglyzin

Die Vorgehensweise von Ausführungsbeispiel 2 wurde wiederholt, wobei 2,11 g (0,0125 Mol) N-Phosphonomethylglyzin, 4,97 g (0,0125 Mol) Tributyl-2,4-dichlorbenzylphosphoniumchlorid und 1,1 g Propylenoxid verwendet wurden. Noch nach zwei Tagen war keine Reaktion zu bemerken. Das Phosphono-

241872 5

- 12 -

methyglyzin war noch sichtbar (unaufgelöst). Zwecks Beseitigung des Propylenoxids wurden ungefähr 20 ml des Wassers in vacuo entzogen. Der resultierenden Lösung wurden 0,5 g (0,0125 Mol) Natriumhydroxid-Pellets zugesetzt. Nach der Löslichmachung des N-Phosphonomethylglyzins wurde die Lösung 1,5 h lang unter Rückflußbedingungen gekocht. Nach dem Desorbieren wurde die Lösung mit Methylenchlorid/Toluen-Gemisch titriert. Die Lösung wurde erneut in vacuo desorbiert und mit 20 ml Toluol titriert. Nach dem Abfiltrieren wurde ein weißer Feststoff erhalten.

Die Ausbeute betrug 1,6 g bei einem Schmelzpunkt von über 320 °C. Nach dem Abstreifen des Toluolfiltrats wurde der Rückstand (7,3 g) dreimal mit Diethylether titriert und dabei jedesmal dekantiert. Nach dem Abstreifen des Lösungsmittels wurde erneut ein Rückstand gewonnen. Die Ausbeute bestand zu diesem Zeitpunkt aus 6,6 g eines viskosen klaren Öles. Die zwei Produkte wurden zusammengegeben, die flüchtigen Substanzen wurden in vacuo abgeführt. Auf diese Weise wurden 7,3 g Rohprodukt gewonnen. Dieses wurde zwecks Gewinnung einer homogenen Lösung erneut in Wasser aufgelöst. Die Gesamtmenge an wäßriger Lösung betrug 16,5 g. Die Lösung bestand aus 40 % des Produktes mit 4,4 % Natriumchlorid.

Ausführungsbeispiel 5

Herstellung von Mono-Benzyltriphenylphosphonium-Salz von
N-Phosphonomethylglyzin

3,9 g (0,01 Mol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid wurden in 0,4 g (0,022 Mol) Wasser und Methanol aufgelöst; dieser

241872 5

- 13 -

Lösung wurden 1,7 g (0,01 Mol) Ethyl-N-phosphonomethylglyzin zugesetzt. Daran anschließend wurden über eine Stunde hinweg 2,43 g (0,0105 Mol) Silberoxid in kleinen Teilmengen hinzugegeben. Nach Vollendung des Zusetzens wurde die Mischung weitere zwei Stunden verrührt. Silbernitratlösung ließ kein anwensendes Halogen erkennen; desgleichen war bei einigen Tropfen überstehender Flüssigkeit kein anderer Niederschlag zu erkennen. Das Silberchlorid und das Silberoxid wurden abgefiltert, der Filterkuchen wurde mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde bei 25 °C desorbiert. Gewonnen wurden 5,5 g eines weißen kristallinen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt bei 78 bis 82 °C, welcher hygroskopisch, aber in Wasser oder Chloroform löslich war. Die Identität wurde mittels C^{13} -magnetischer Kernresonanz bestätigt.

Ausführungsbeispiel 6

Herstellung von Mono-ethyltriphenylphosphonium-Salz von N-Phosphonomethylglyzin

Das Phosphonium-Salz, Ethyltriphenylphosphoniumiodid (4,2 g, 0,01 Mol) wurde mit Ethyl-N-phosphonomethylglyzin (1,7 g 0,01 Mol) zusammengegeben. Methanol (150 ml) wurde zugesetzt und das phosphoniumsalz aufgelöst. Sodann wurde Wasser (0,4 g, 0,022 Mol) zugesetzt. Bei Zimmertemperatur wurde portionsweise Silberoxid über einen Zeitraum von 1 h hinweg zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2,5 h lang bei Zimmertemperatur verrührt. Das Silberiodid und das überschüssige Silberoxid wurden abgefiltert, und das Filtrat wurde desorbiert. Auf diese Weise wurde eine Ausbeute von 4,6 g bei einem Schmelzpunkt von 59...68 °C gewonnen. Die

241872 5 - 14 -

Identität des Produktes wurde mittels magnetischer Kernresonanz, Infrarot-Spektroskopie und C^{13} -magnetischer Kernresonanz bestätigt.

Ausführungsbeispiel 7

Herstellung des Mono-methyltri-p-tolylphosphonium-Salzes von N-Phosphonomethylglyzin

In einer ähnlichen Vorgehensweise wie in Ausführungsbeispiel 6 wurden 4,46 g (0,01 Mol) Methyltri-p-tolylphosphoniumiodid mit 1,7 g (0,01 Mol) N-Phosphonomethylglyzin zusammengefügt und daran anschließend mit Methanol und Wasser versetzt. Über einen Zeitraum von 40 min hinweg wurde Silberoxid zugegeben. Nach Vollenden des Zusetzens wurde die Reaktionsmischung 2 h lang bei Zimmertemperatur verrührt. Nach dem Abfiltrieren des Silberoxids und des Silberiodids wurde das resultierende Filtrat bei 25 °C und weniger als 1 mm Hg Druck desorbiert. Gewonnen wurden 4,8 g der Titelverbindung bei einem Schmelzpunkt von 75...85 °C. Das Produkt war hygroskopisch. Die Analyse wurde durch magnetische Kernresonanz, C^{13} -magnetische Kernresonanz und Infrarotanalyse bestätigt.

Ausführungsbeispiel 8

Herstellung des Mono-methyltri-(4-methoxyphenyl)phosphoniumsalzes von N-Phosphonomethylglyzin

In einer ähnlichen Vorgehensweise wie in Ausführungsbeispiel 6 wurden 5 g (0,01 Mol) Methyltri-(4-methoxyphenyl)iodid und 1,7 g (0,01 Mol) N-Phosphonomethylglyzin zusammengegeben. Über eine Zeitspanne von 30...40 min hinweg wurde das Sil-

24 1872 5 - 15 -

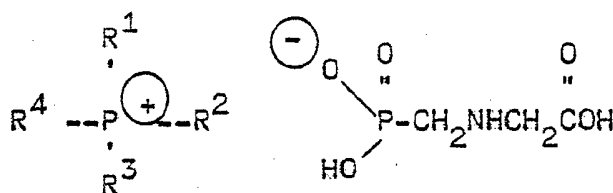
beroxid zugesetzt. Nach 20minütigem Verrühren bei 20 °C wurden das Silberiodid und das Silberoxid abfiltriert. Das Filtrat wurde in vacuo bei 25 °C und weniger als 1 mm Hg Druck desorbiert. Gewonnen wurden 5,3 g eines weißen Pulvers - Schmelzpunkt 60...68 °C - , welches hygroskopisch war. Die Struktur der gewonnenen Substanz wurde mittels magnetischer Kernresonanz, C¹³-magnetischer Kernresonanz und Infrarot-Analyse bestätigt.

Ausführungsbeispiel 9

Herstellung des Mono-methyltri-(4-chlorphenyl)phosphoniumsalzes von N-Phosphonomethylglyzin

Unter Wiederholung der Vorgehensweise von Ausführungsbeispiel 6 wurden 5,08 g (0,01 Mol) Methyltri-(4-chlorphenyl)-iodid mit 1,7 g (0,01 Mol) N-Phosphonomethylglyzin zusammengegeben. Über eine 40minütige Zeitspanne wurde Silberoxid portionsweise zugesetzt. Nach Vollendung des Zusetzens wurde das Reaktionsgemisch 2,5 h lang bei Zimmertemperatur verrührt. Das Silberoxid und das Silberiodid wurden abfiltriert, das Filtrat wurde bei 25 °C und weniger als 1 mm Hg Druck desorbiert. Gewonnen wurden 5,5 g der Titelverbindung (hygroskopisch, Schmelzpunkt bei 85 ...95 °C). Die Struktur der Substanz wurde durch magnetische Kernresonanz, C¹³-magnetische Kernresonanz und durch Infrarot-Analyse bestätigt.

241872 5 - 16 -

Tabelle ATabelle der Verbindungen

Ausf. beisp. Nr. 12	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Physikali- sche Kon- stante N _D ³⁰ oder Schmelz- punkt
1	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	1,5851
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	80 °C, zers.
3	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Phenyl	1,5768
4	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	2,4-diCl- benzyl	> 320 °C
5	Phenyl	Phenyl	Phenyl	Benzyl	78..82 °C
6	C ₂ H ₅	Phenyl	Phenyl	Phenyl	59..68 °C
7	4-CH ₃ -Phenyl	4-CH ₃ - Phenyl	4-CH ₃ -Phenyl	CH ₃	75..85 °C
8	4-CH ₃ O- Phenyl	4-CH ₃ O- Phenyl	4-CH ₃ O- Phenyl	CH ₃	60..68 °C
9	4-Cl-Phenyl	4-Cl- Phenyl	4-Cl-Phenyl	CH ₃	88..85 °C

241872 5

- 17 -

Ausführungsbeispiel 10Herbizide Wirksamkeit

Dieses Ausführungsbeispiel demonstriert die herbizide Nachauflaufwirkung der in den Ausführungsbeispielen hergestellten Verbindungen.

Flache Aluminium-Pflanzschalen der Abmessung 15,2 x 22,9 x 8,9 cm wurden bis zu 7,6 cm Tiefe mit lehmigem Sandboden gefüllt, welcher jeweils 50 ppm des handelsüblichen Fungizids cis-N $\overline{\text{[}}(Trichlormethyl)\text{-thio}\overline{\text{]}}$ -4-zyklohexen-1,2dikarboximid (Captan) und eines 17-17-17-Düngers (Prozentsätze N-P₂O₅-K₂O auf Massebasis) enthielten. Quer zur Breite einer jeden Schale wurden sieben Reihen markiert, in die Reihen wurde eine Auswahl von Samen sowohl einkeimblättriger als auch zweikeimblättriger Unkräuter ausgesät. Die hierbei verwendeten Unkrautarten sind nachstehend aufgeführt:

Breitblättrige Unkräuter:

- A. Ipomoea purpurea
- B. Xanthium sp.
- C. Datura stramonium
- C.1 Sesbania exhalta
- D. Abutilon theophrasti
- E. Brassica sp.
- F. Solanum sp.
- F.1 Convolvulus
- F.2 Cassia obtusifolia

Ungräser:

- H. Cyperus esculentus
- I. Bromus tectorum
- J. Setaria sp.
- K. Lolium multiflorum
- L. Echinochloa crusgalli
- M. Sorghum bicolor
- M.1 Sorghum bicolor
- N. Avena fatua

24 187 2 5 - 18 -

Die breitblättrigen Arten wurden zuerst gesät, die Gräser wurden vier Tage später ausgebracht. Es wurden genügend Samen von jeder Art ausgelegt, um - je nach Größe der einzelnen Pflanzen - 5 bis 50 Sämlinge pro Reihe nach dem Auflaufen zu erhalten.

Zehn Tage nach dem Aussäen der Gräser wurden die aufgelaufenen Keimpflanzen sämtlicher Arten mit wäßrigen Lösungen der Prüfverbindungen besprüht. Die Lösungen wurden soweit verdünnt, daß eine Brüheaufwandmenge von 750 l/ha die für die einzelnen Tests erwünschten Mittelaufwandmengen von 0,28 ... 4,48 kg/ha ergab. Zusätzliche Pflanzschalen ohne jegliche Herbizidbehandlung wurden als Standardvarianten zur vergleichenden Messung des Ausmaßes der Unkrautbekämpfung in den behandelten Schalen herangezogen.

Nach neunzehn Tagen wurden die Prüfschalen mit den Standards verglichen. Die Unkräuter in jeder Reihe wurden visuell hinsichtlich des prozentualen Bekämpfungserfolges eingestuft, wobei 0 % dem gleichen Wachstumsgrad entsprach, wie er in der Standardvariante vorlag; 100 % Bekämpfungserfolg entsprach der vollständigen Abtötung sämtlicher Unkräuter in der Reihe. Berücksichtigt wurden sämtliche Typen von Pflanzenschädigungen. Die Ergebnisse der Beobachtungen sind in den Tabellen I und II aufgeführt, wobei jede dieser Tabellen eine unabhängige Testreihe repräsentiert.

AP A 01 N/241 872
61 109 12/37

- 19 -

Tabelle I

Ergebnisse der Herbizidprüfungen

Prüfverbindung	Aufwand- menge (lb/A)	Prozentuale Bekämpfung													
		Breitblättrige Unkräuter							Ungräser						
		A	B	C	D	E	F	G	Ø	H	I	J	K	L	Ø
Mono-tetra-n-butyl-	0,5	35	40	35	40	50	30	35	38	50	70	100	98	90	85
phosphonium-Salz	1,0	50	70	60	60	70	70	45	61	70	75	100	100	95	90
	2,0	65	70	70	75	80	75	50	69	75	80	100	100	95	95
	3,0	70	75	80	80	90	90	60	78	75	90	100	100	95	98
	4,0	75	80	100	95	100	95	85	90	85	100	100	100	98	100

Tabelle II

Mono-tetra-n-butyl-	0,25	20	40	40	10	30	30	-	28	0	55	100	65	70	25	20	48
phosphonium-Salz	0,5	60	60	50	30	50	50	-	50	40	60	100	75	75	65	60	68
	1,0	65	65	55	50	70	85	-	65	45	70	100	90	100	90	70	81
	2,0	70	75	60	55	80	95	-	73	55	80	100	100	100	100	80	88
	3,0	75	80	70	70	100	100	-	83	65	100	100	100	100	100	90	94

Tabelle II (Fortsetzung)

Ergebnisse der Herbizidprüfungen

Prüfverbindung	Aufwand- menge (lb/A)	Prozentuale Bekämpfung															
		Breitblättrige Unkräuter								Ungräser							
		A	B	C	D	E	F	G	Ø	H	I	J	K	L	M	N	Ø
Mono-tetramethyl- phosphonium-Salz	0,25	55	50	25	20	60	50	-	42	50	70	100	70	85	80	20	68
	0,5	70	60	40	45	75	80	-	62	60	90	100	100	100	100	50	86
	1,0	80	70	50	75	90	90	-	76	70	100	100	100	100	100	90	94
	2,0	90	80	75	90	95	100	-	88	75	100	100	100	100	100	95	96
	3,0	100	100	100	100	100	100	-	100	100	100	100	100	100	100	100	99
Mono-tetraphenyl- phosphonium-Salz	0,25	10	35	10	10	15	50	-	22	0	50	90	55	70	60	20	49
	0,5	35	40	25	20	30	70	-	37	10	60	100	70	75	65	45	61
	1,0	50	50	50	45	75	85	-	59	55	75	100	85	90	90	75	81
	2,0	65	60	70	70	80	90	-	73	65	95	100	95	100	100	85	91
	3,0	75	75	100	80	90	100	-	87	75	100	100	100	100	100	95	96

AP A 01 N/241 872
61 109 12/37

- 21 -

Tabelle II (Fortsetzung)
Ergebnisse der Herbizidprüfungen

Prüfverbindung	Aufwand- menge (lb/A)	Prozentuale Bekämpfung															
		Breitblättrige Unkräuter						Ungräser									
		A	B	C	D	E	F	G	Ø	H	I	J	K	L	M	N	Ø
Mono-tributyl-2,4- dichlorbenzyl- phosphonium-Salz	1,0	35	30		60	50		35	44	0	20	70	20	20		0	23
	1,0			50 ^x			40 ^{xx}									30 ^a	
	2,0	45	50	65	100	65	65	55	64	35	30	85	45	40	55	20	39
Mono-benzyl-tri- phenyl-phosphonium- Salz	0,25	0	0		30	30		25	20	0	25	55	0	0		0	13
	0,25			0 ^x			26 ^b									10 ^a	
	0,5	20	35	35	45	45	40	35	36	35	40	80	10	20	20	0	29
	1,0	45	45	40	55	60	55	40	48	45	55	85	40	55	45	25	50
	2,0	60	50	65	70	75	65	60	63	70	75	90	70	80	85	60	75

x = C.1 a = M.1

xx = F.1 b = F.2

AP A 01 N/241 872

61 109 12/37

- 22 -

Tabelle II (Fortsetzung)
Ergebnisse der Herbizidprüfungen

Prüfverbindung	Aufwand- menge (lb/A)	Breitblättrige Unkräuter										Prozentuale Bekämpfung Ungräser										Ø
		A	B	C	D	E	F	G	Ø	H	I	J	K	L	M	N						
Mono-ethyl- triphenyl- phosphonium-Salz	0,25	15	10			20	20		25	16	0	20	45	0	0	0	11					
	0,25			0 ^x			25 ^b								10 ^a							
	0,5	25	20	10	40	40	40	40	31	0	50	65	20	10	20	20	26					
	1,0	35	35	30	50	50	60	65	46	30	60	80	55	70	65	40	57					
	2,0	50	50	65	60	75	70	80	64	60	75	95	70	80	90	80	78					
Mono-ethyl- tri-p-tolyl- phosphonium-Salz	0,25	10	0			20	20		10	10	35	0	10	10	0	0	7					
	0,25			0 ^x			10 ^{xx}								20 ^a							
	0,5	30	20	20	30	50	20	20	27	40	10	20	50	0	30	0	18					
	1,0	40	35	40	50	60	40	40	44	50	20	70	60	20	40	10	37					
	2,0	50	60	70	60	70	50	75	62	55	60	100	75	80	75	55	74					

x = C.1 a = M.1

xx = F.1 b = F.2

AP A 01 N/241 872
61 109 12/37

- 25 -

Tabelle II (Fortsetzung)
Ergebnisse der Herbizidprüfungen

Prüfverbindung	Aufwand- menge (lb/A)	Breitblättrige Unkräuter										Prozentuale Bekämpfung										Ungräser				Ø					
		A	B	C	D	E	F	G	Ø	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	aa	bb	cc
Mono-methyl- tri-(4-methoxyphenyl)- phosphonium-Salz	0,25	0	0		0	0		0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0,25							10 ^{xx}																							
	0,5	20	35	0	35	20	20	20	21	0	0	40	20	0	20	0	13														
	1,0	30	55	30	50	40	35	30	39	30	20	50	40	20	30	10	28														
	2,0	45	64	45	60	55	45	50	52	70	60	100	60	80	75	60	73														
Mono-methyl- tri-(4-chlorphenyl)- phosphonium-Salz	0,25	0	0		0	0		10	8	20	0	0	10	0		0	1														
	0,25							30 ^{xx}																							
	0,5	20	30	10	0	30	35	20	21	30	0	60	20	0	10	0	15														
	1,0	35	40	30	30	40	40	30	35	45	10	70	50	20	30	20	35														

x = C.1 a = M.1

xx = F.1 b = F.2

241872 5

- 24 -

Ausführungsbeispiel 11Herbizide Wirksamkeit

Dieses Ausführungsbeispiel demonstriert sowohl die Vorauf-
lauf- als auch die Nachauflauf-Wirksamkeit der gleichen drei
Verbindungen auf eine Reihe von Ungräsern und breitblättri-
gen Unkräutern bei einer Präparat-Aufwandmenge von 4,48 kg/
ha. Viele der gleichen Unkrautarten wurden bereits verwen-
det (Tabelle III verwendet die gleichen Kürzel wie die Ta-
bellen I und II), und die experimentellen Vorgehensweisen
ähnelten denen des Ausführungsbeispiels 4 mit der Ausnahme,
daß für die Vorauflauf-Prüfungen die Schalen am Tag nach
der Aussaat mit den Chemikalien besprüht wurden und daß die
Bestandsbonitur dreizehn Tage später erfolgte; für die Nach-
auflaufprüfung wurden die Schalen zehn Tage nach der Aus-
saat besprüht und dreizehn Tage später bonitiert. Die Ergeb-
nisse sind in Tabelle III aufgeführt. Es zeigt sich deut-
lich, daß die Verbindungen ausschließlich als Nachauflauf-
herbizide wirksam sind.

AP A 01 N/241 872
61 109 12/37

- 25 -

Tabelle III - Ergebnisse der Herbizidprüfungen - Vor und Nach-
auflaufauebringung von 4,48 kg/ha.

Prüfverbindung	Applikation	Breitblätt. Unkräuter					Ungräser		
		A	D	E	G		H	J	L N
Mono-tetra-n- butyl-phospho- nium-Salz	Vorauflauf	0	0	0	0		0	0	0 0
	Nachauflauf	70	80	95	95		75	100	100 75
Mono-tetramethyl- phosphonium-Salz	Vorauflauf	0	0	0	0		0	0	0 0
	Nachauflauf	85	100	100	100		85	100	100 100
Mono-tetra- phenylphos- phonium-Salz	Vorauflauf	0	0	0	0		0	0	0 0
	Nachauflauf	98	85	100	90		65	100	95 90

24 1872 5

- 26 -

Ausführungsbeispiel 12Wirksamkeit als Pflanzenwachstumsregulator

Dieses Ausführungsbeispiel demonstriert die Wirksamkeit des Mono-tetra-n-butylphosphonium-Salzes sowie des Mono-tetramethylphosphonium-Salzes von N-Phosphonomethylglyzin bei der Regulierung des Wachstums von Süßhirse (*Sorghum vulgare*).

Folgende experimentelle Vorgehensweise wurde gewählt:

Eine Reihe von Faserstoffgefäßen mit 12,7 cm Durchmesser und 12,7 cm Tiefe wurde mit sandigem Lehm Boden gefüllt, welcher abgesiebt und mit ausreichend 17-17-17-Dünger versetzt worden war, um eine Konzentration von jeweils 150 ppm P_2O_5 und K_2O zu gewährleisten. Es wurde eine Einzelreihe Sorghumsamen ausgelegt, und die Gefäße wurden in einem Gewächshaus aufgestellt, in welchem die Temperatur tagsüber durchgehend $27^{\circ}C$ und während der Nacht $21^{\circ}C$ betrug. Nach dem Auflaufen der kleinen Keimpflanzen wurde auf eine Pflanze pro Gefäß vereinzelt. Luftwurzeln und Seitentriebe wurden bei ihrem Erscheinen bis zum Zeitpunkt der Behandlung der Pflanzen entfernt. Die Gefäße wurden periodisch mit 17-17-17-Dünger versorgt.

Neun Wochen und vier Tage nach der Aussaat wurde die Stengelänge bis zur Ligula des obersten sichtbaren Blattes gemessen, und die Pflanzen wurden mit einer in Wasser aufgelösten Lösung der Prüfverbindung besprüht, wobei dem Wasser zusätzlich 0,5 Masse-% eines oberflächenaktiven Stoffes (Polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat) zugesetzt wurden. Die Spritz-

241872 5 - 27 -

vorrichtung wurde vermittels Kohlendioxid unter Druck gesetzt und einer Apparatur vom Zweirad-Typ angebaut. Die Prüflösung wurde in einer Aufwandmenge von 234 l/ha ausgebracht, die Konzentration des wirksamen Bestandteiles war dermaßen vorausbestimmt worden, daß bei dieser Brüheaufwandmenge Mengen von 0,56 ... 4,48 kg/ha wirksamer Substanz ausgebracht werden konnten.

Zehn Tage später wurden die Pflanzen durch Abschneiden der Stengel in Bodenhöhe geerntet; sämtliche Blätter und Blattscheiden wurden entfernt. Erneut wurde die Länge der Stengel bis in Höhe der Ligula des obersten sichtbaren Blattes gemessen. Diese Meßergebnisse sowie die zum Applikationsdatum ermittelten Daten wurden in die nachstehende Formel zur Bestimmung der "prozentualen Stengolverlängerung" einbezogen.

$$\begin{array}{l} \text{Prozentuale} \\ \text{Stengerver-} \\ \text{längerung} \end{array} \left. \begin{array}{l}) \\) \\) \end{array} \right\} = \frac{\text{Länge zur Ernte}}{\text{Länge zum Sprühtermin}} - 1,0 \times 100$$

Die Stengellänge von Bodenniveau bis zum obersten Nodium wurde dann gemessen und als "Stengellänge" ausgewiesen. Der Fruchtstand und der Fruchtstiel (der über das oberste Nodium hinausragende und bis zur Basis des Samenstandes reichende Stengelteil) wurde sodann entfernt, und die "Frischmasse" des verbleibenden Stengels wurde ermittelt. Jeder Stengel wurde nunmehr in Stücke von etwa 3,8 cm Länge geschnitten und in einer Carver-Pressen bei einem Druck von $10\,340\text{ N/cm}^2$ ausgepreßt. Die Quantität des Preßsaftes von

24 187 2 5

- 28 -

jedem Stengel wurde ebenso aufgezeichnet wie dessen Gehalt an "insgesamt aufgelösten Feststoffen", nachdem dieser vermittels eines Hand-Saftrefraktometers in Masse-% ermittelt worden war. Die gequetschten Stengel wurden anschließend in einem Trockenschrank getrocknet und daran anschließend zwecks Bestimmung ihrer "Trockenmasse" gewogen.

Die erzielten Ergebnisse einschließlich durchschnittlicher Meßwerte von drei unbehandelten Kontrollpflanzen zu Vergleichszwecken sind in Tabelle IV aufgeführt. Die Daten weisen auf eine Verringerung des Stengel-Längenwachstums, der Frischmasse und Trockenmasse sowie auf eine Steigerung des prozentualen Anteiles an insgesamt vorhandenen gelösten Feststoffen im Preßsaft - all dies auf Grund der Verabreichung der Prüfverbindungen.

241872 5

AP A 01 N/241 872
61 109 12/37

- 29 -

Tabelle IV

Ergebnisse der Prüfung hinsichtlich Zuckeranreicherung bei Süßhirse

Prüfverbindung	Aufwand- menge (lb/A)	Proz. Stengel- verläng.	Länge (mm)	Stengel F.W. (g)	D.W. (g)	T.D.S. (%)	Stft Quantität (ml)
Kontrolle ^x	-	62,3	265	42,1	3,36	4,4	9,0
Mono-tetra-n- butyl-phospho- nium-Salz	1,0 2,0 4,0	4,8 3,4 5,3	110 105 160	10,0 10,9 16,3	1,22 1,23 1,80	7,0 7,6 3,5	1,8 3,0 7,4
Mono-tetra- methyl-phospho- nium-Salz	0,5 1,0 2,0	5,4 2,3 4,5	185 255 245	24,4 26,2 23,9	3,52 2,75 2,19	12,4 7,0 7,4	6,6 7,6 8,6

"F.W." = Frischmasse

"D.W." = Trockenmasse

"T.D.S." = Ingesamt gelöste Feststoffe

^x Durchschnitt von drei Wiederholungen

241872 5

- 30 -

Verfahren der Ausbringung

Für den Einsatz im Freiland werden die erfindungsgemäßen Verbindungen im allgemeinen in geeigneten Formulierungen untergebracht, welche zur Unterstützung der Verteilung beim Ausbringen zusätzliche Bestandteile und Verdünnungs-Trägerstoffe enthalten. Beispiele für derartige Bestandteile oder Trägerstoffe sind Wasser, organische Lösungsmittel, Stäube, Granalien, oberflächenaktive Substanzen, Dispersionshilfsmittel und Emulgatoren. Insgesamt liegen die Formulierungen in Gestalt von Stäuben, Lösungen, emulgierbaren Konzentraten oder Dispersionsespritzmitteln vor.

A) Stäube

Stäube sind dichte Puderzusammensetzungen, bestehend aus den aktiven Verbindungen und einem dichten, freifließenden festen Trägerstoff. Sie sind für die Ausbringung in trockener Form vorgesehen sowie für ein rasches Absetzen ausgelegt, um so eine durch den Wind getragene Verbreitung auf Flächen zu vermeiden, auf denen die Anwesenheit dieser Präparate nicht erwünscht ist.

Der Trägerstoff kann mineralischen oder pflanzlichen Ursprungs sein; vorzugsweise ist es ein organischer oder anorganischer Puder von hoher Schüttdichte, geringer spezifischer Oberfläche und geringer Flüssigkeitsaufnahmefähigkeit. Zu den geeigneten Trägerstoffen gehören Kaliglimmer, Pyrophyllit, schwere Kaolintone, Tabakstaub und vermahlene Calciumphosphatgestein.

241872 5

- 31 -

Die Eignung eines Staubes wird mitunter durch Einbeziehung eines flüssigen oder festen Netzmittels von ionischem, anionischem oder nichtionischem Charakter unterstützt. Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzen- und Alkyl-naphthalensulfonate, sulfatierte Fettalkohole, Amine oder Säureamide, langkettige Säureester von Natriumisothionat, Ester von Natriumsulfosukzinat, sulfatierte oder sulfonierte Fettsäureester, Petroleumsulfonate, sulfonierte pflanzliche Öle und tertiäre azetylenische Glykole. In den gleichen Staubzusammensetzungen finden auch Dispergierungsmittel vorteilhaft Verwendung. Typische Dispergierungsmittel sind Methylzellulose, Polyvinylalkohol, Ligninsulfonate, polymere Alkyl-naphthalensulfonate, Natrium-naphthalensulfonat, Polymethylen-bis-naphthalensulfonat und Natrium-N-methyl-N-(langkettig saure)-Taurate.

Zur Unterstützung der Verarbeitbarkeit des Staubes werden darüber hinaus häufig noch reaktionslose absorptive Vermahlungshilfsmittel in die Staubzusammensetzungen einbezogen. Geeignete Vermahlungshilfsmittel sind Attapulgit-Ton, Diatomeen-Kiesel-erde, synthetisches Feinsilikatmaterial sowie synthetische Calcium- und Magnesiumsilikate.

In den typischen Staub-Zusammensetzungen liegen die Trägerstoffe gewöhnlich in Konzentrationen von etwa 30...90 Masse-% der Gesamt-Staubemittelzusammensetzungen vor. Die Vermahlungshilfe macht gewöhnlich etwa 5...50 Masse-% aus, während das Netzmittel bis zu etwa 1,0 Masse-% ausmachen kann. Dispergierungshilfsmittel - sofern vorhanden - liegen in Anteilen von bis zu etwa 0,5 Masse-% vor;

241872 5

- 32 -

desgleichen können geringfügige Mengen an Antibackmitteln und antistatischen Zusatzstoffen in der Zusammensetzung erscheinen. Die Teilchengröße der gesamten Zusammensetzung liegt gewöhnlich bei etwa 30...50 Mikron.

B) Lösungen

Wäßrige Lösungen der aktiven Verbindungen werden dergestalt zubereitet, daß Brüheaufwandmengen von etwa 9 bis etwa 1875 l/ha die erforderliche Aufwandmenge an wirksamem Bestandteil vermitteln. Zur Verbesserung der Netzfähigkeit der Lösung und damit zur Verbesserung ihrer Verteilung über die Pflanzenoberfläche wird gewöhnlich eine kleine Menge eines nicht phytotoxischen oberflächenaktiven Stoffes in einem Anteil von typischerweise zwischen 0,05 und 0,5 Masse-% in die Lösung einbezogen. Diesbezüglich sind sowohl anionische, kationische, nichtionische, ampholytische als auch zwitterionische oberflächenaktive Substanzen brauchbar.

Zu den geeigneten anionischen oderflächenaktiven Substanzen gehören Alkalimetall-, Ammonium- und Amin-Salze von Fettalkoholsulfaten mit 8...18 Kohlenstoffatomen in der Fettkette wie auch Natriumsalze von Alkylbenzensulfonaten mit 9...15 Kohlenstoffatomen in der Alkyl-Kette. Geeignete kationische oberflächenaktive Stoffe beinhalten Dimethyl-Dialkyl-quaternäre Ammoniumhalogenide mit Alkylketten von 8...18 Kohlenstoffatomen. Geeignete nichtionische oberflächenaktive Stoffe beinhalten Polyoxyethylen-Adukte von Fettalkoholen mit 10...18 Kohlenstoffatomen, Polyethylenoxid-Kondensate von Alkylphenolen mit Alkylketten von

241872 5

- 33 -

5...12 Kohlenstoffatomen, wobei an jedes Mol Alkylphenol 5...25 Mol Ethylenoxid ankondensiert sind. Schließlich gehören dazu auch Polyethylenoxid-Kondensate von Sorbitan-Estern, wobei jedem Mol Sorbitan-Ester 10...40 Mol Ethylenoxid ankondensiert sind. Zu den geeigneten ampholytischen oberflächenaktiven Substanzen gehören sekundäre und tertiäre aliphatische Aminabkömmlinge, wobei ein aliphatischer Substituent 8...18 Kohlenstoffatome enthält, und wobei ein anderer Substituent eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe wie etwa ein Sulfat oder ein Sulfonat enthält. Beispiele hierfür sind Natrium-3-dodezylaminopropionat und Natrium-3-dodezylaminopropansulfonat. Zu den geeigneten zwitterionischen oberflächenaktiven Substanzen gehören Abkömmlinge von aliphatischen quaternären Ammoniumverbindungen, von denen ein aliphatischer Substituent 8...18 Kohlenstoffatome und ein anderer Substituent 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 wirksamen Bestandteile und ein Emulgierungsmittel in einem nicht mit Wasser vermischbaren Lösungsmittel aufgelöst vorliegen. Vor dem Einsatz wird das Konzentrat mit Wasser verdünnt, um auf diese Weise eine suspendierte Emulsion von Lösungsmitteltröpfchen zu bilden.

24 1872 5 - 34 -

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

Typische emulgierende Substanzen sind anionische oder nicht-ionische oberflächenaktive Stoffe oder deren Gemische. Zu den Beispielen hierfür gehören langkettige Merkaptanpolyethoxy-Alkohole, Alkylarylpolyethoxy-Alkohole, Sorbitan-Fettsäureester, Polyoxyethylenether mit Sorbitan-Fettsäureestern, Polyoxyethylenglykolester mit Fett- oder Harzsäuren, Fettalkohol-Amidkondensate, Calcium- und Amin-Salze von Fettalkoholsulfaten, öllösliche Petroleumsulfonate oder vorzugsweise Gemische dieser emulgierenden Stoffe. Derartige Emulgierungsmittel machen gewöhnlich etwa 1...10 Masse-% der Gesamt-Zusammensetzung aus.

Typische emulgierbare Konzentrate enthalten ungefähr 15...50 Masse-% wirksamen Bestandteil, etwa 40...82 Masse-% Lösungsmittel und etwa 1...10 Masse-% Emulgator. Darüber hinaus können auch noch andere Additive wie etwa Netz- oder Haftmittel einbezogen werden.

D) Suspensionsspritzmittel

Suspensionsspritzmittel sind in Wasser dispergierbare Zusammensetzungen, die den aktiven Bestandteil, einen reaktionslosen festen Streckungsstoff sowie einen oder mehrere oberflächenaktive Stoffe zur Gewährleistung einer raschen Benetzung sowie zur Vermeidung von Ausflockung bei Suspensieren in Wasser enthalten. Geeignete feste Streckungsmit-

24 187 2 5 - 35 -

tel sind sowohl natürliche Minerale als auch synthetisch von derartigen Mineralen abgeleitete Materialien. Beispiele hierfür sind Kaolinite, Attapulgit-Ton, Montmorillonit-Tone, synthetische Kieselerden, synthetisches Magnesiumsilikat sowie Calciumsulfatdihydrat.

Die geeigneten oberflächenaktiven Substanzen können sowohl dem nichtionischen als auch dem anionischen Typ angehören, sie fungieren als Netzmittel und Dispergierungshilfsmittel. Gewöhnlich wird jeweils eine dieser Substanzen einbezogen. Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzen- und Alkyl-naphthalen-Sulfonate, sulfatierte Fettalkohole, Amine oder Säureamide, langkettige Säureester von Natriumisothionat, Ester von Natriumsulfosukzinat, sulfatierte oder sulfonierte Fettsäureester, Petroleumsulfonate, sulfonierte pflanzliche Öle sowie ditertiäre azetylenische Glykole. Bevorzugte Dispergierungsmittel sind Methylzellulose, Polyvinylalkohol, Ligninsulfonate, polymere Alkyl-naphthalensulfonate, Natrium-naphthalensulfonat, Polymethylen-bis-naphthalensulfonat sowie Natrium-N-methyl-N(langkettig saure)taurate.

Typische Suspensionsspritzmittel enthalten 25...90 % aktiven Bestandteil, 0,5...2,0 % Netzmittel, 0,25...5,0 % Dispergierungsmittel sowie 9,25...74,25 Masse-% reaktionslosen Streckungsstoff. Häufig werden 0,1...1,0 % des Streckungsstoffes durch einen Korrosionshemmer und/oder ein Antischäummittel ersetzt.

24 1872 5

- 36 -

E) Allgemeines

Generell können sämtliche herkömmlichen Ausbringungsverfahren Anwendung finden, wobei die üblichen Stäube- oder Spritzvorrichtungen eingesetzt werden. Die zur Erzielung des gewünschten Ergebnisses - sei es eine unkrautbekämpfende oder eine das Pflanzenwachstum regulierende Wirkung - erforderliche Menge an aktivem Bestandteil hängt von der Natur der zu behandelnden Pflanzenart sowie von den vorherrschenden Bedingungen ab. Herbizide Wirkungen werden gewöhnlich bei 0,1...50 lb. aktiver Substanz pro acre - vorzugsweise 1...10 lb./A - erzielt, wohingegen eine das Pflanzenwachstum regulierende Wirkung gewöhnlich bei 0,1...20 lb./A - vorzugsweise bei 0,5...5 lb./A - erreicht wird. Dem Fachmann wird ohne weiteres einleuchten, daß Verbindungen von geringer Wirksamkeit höhere Aufwandmengen erforderlich machen, als dies - zur Erzielung des gleichen Behandlungserfolges - bei stärker wirkenden Verbindungen der Fall ist.

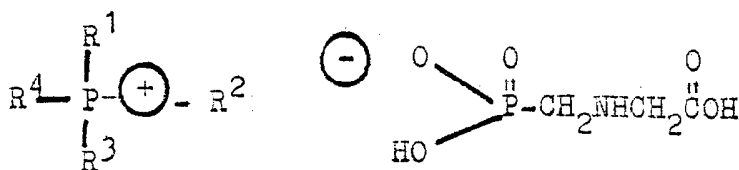
15.9.1983

AP A 01 N/241 872

61 109/12/37

Erfindungsanspruch

1. Herbizidzusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus einer herbizid wirkenden Menge einer im wesentlichen ein substituiertes Phosphonium-Kation sowie ein Glyzyl-methylphosphonat-Anion enthaltenden Verbindung sowie einem inerten Verdünnungs- und Trägerstoff besteht.
2. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschter Vegetation, gekennzeichnet durch eine Nachauflaufbehandlung der Vegetation mit einer Herbizidzusammensetzung, welche aus einer herbizid wirkenden Menge einer im wesentlichen ein substituiertes Phosphonium-Kation sowie ein Glyzylmethylphosphonat-Anion enthaltenden Verbindung sowie einem reaktionslosen Verdünnungs- und Trägerstoff besteht.
3. Herbizide Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus einer herbizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel



besteht, in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander, aus der aus C_1 bis C_{10} -Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertem Benzyl und substituiertem Phenyl bestehenden Gruppe ausgewählt wurden, wobei die Phenyl- und Benzyl-Substituenten unabhängig voneinander unter Halogen, einer niederen Alkoxy-Gruppe oder einer niederen

241872 5

-38-

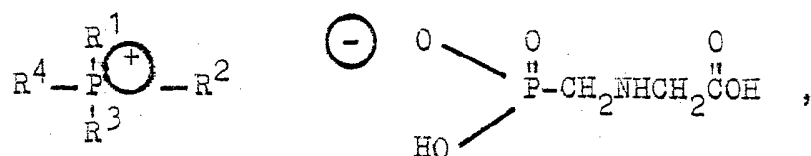
15.9.1983

AP A 01 N/241 872

61 109/12/37

Alkyl-Gruppe ausgewählt wurden, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 Benzyl, substituiertes Benzyl oder substituiertes Phenyl ist; und gekennzeichnet weiter dadurch, daß sie einen inerten Verdünnungs- bzw. Trägerstoff enthält.

4. Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander aus der aus C_1 bis C_6 -Alkyl und Phenyl bestehenden Gruppe ausgewählt wurden und daß R^4 für Benzyl, substituiertes Benzyl oder substituiertes Phenyl steht.
5. Herbizidzusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel



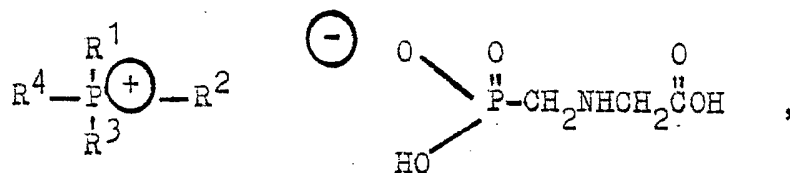
in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander unter C_1 bis C_{10} -Alkyl und Phenyl ausgewählt wurden und einen inerten Verdünnungs- bzw. Trägerstoff enthält.

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschter Vegetation nach Punkt 2, gekennzeichnet durch eine Nachauflaufbehandlung der Vegetation mit einer herbiziden Zusammensetzung, welche aus einer herbizid wirkenden Menge einer Verbindung der Formel

15.9.1983

AP A 01 N/241 872

61 109/12/37



in welcher R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander aus der aus C_1 bis C_{10} -Alkyl, Phenyl, Benzyl, substituiertem Benzyl und substituiertem Phenyl bestehenden Gruppe ausgewählt wurden, wobei die Phenyl- und Benzyl-Substituenten unabhängig voneinander unter Halogen, einer niederen Alkoxy-Gruppe oder einer niederen Alkyl-Gruppe ausgewählt wurden, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 Benzyl, substituiertes Benzyl oder substituiertes Phenyl ist und ein inerter Verdünnungs- bzw. Trägerstoff vorhanden ist.

7. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander unter C_1 bis C_6 -Alkyl und Phenyl ausgewählt wurden und daß es sich bei R^4 um Benzyl, substituiertes Benzyl oder substituiertes Phenyl handelt.
8. Verfahren nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander unter C_1 bis C_{10} -Alkyl und Phenyl ausgewählt wurden.
9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander unter C_1 bis C_6 -Alkyl und Phenyl ausgewählt wurden.

241872 5

-40-

15.9.1983

AP A 01 N/241 872

61 109/12/37

10. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß R^1 , R^2 , R^3 und R^4 identisch sind und unter C_1 bis C_4 -Alkyl und Phenyl ausgewählt wurden.