

# PATENTSCHRIFT 145988

## Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. <sup>3</sup>
(11)	145 988	(44)	21.01.81 3(51) A 01 N 33/26
(21)	AP A 01 N / 211 102	(22)	19.02.79
(31)	879 336	(32)	21.02.78 (33) US

- 
- (71) siehe (73)
- (72) Cross, Barrington, GB; O'Neal, Thomas D., US; Bhalla, Prithvij R., US
- (73) American Cyanamid Company, Wayne, US
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24
- 

- (54) Mittel zur Inhibierung des Niederlegens von Baumwollpflanzen, Leguminosen und Gramineen
- 

(57) Es wird ein Verfahren zur Pflanzenwuchsregelung beschrieben, bei dem man als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel einsetzt, wobei  $R_1$  Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, CN,  $CO_2CH_3$ ,  $SO_2CH_3$ ,  $SO_2F$ ,  $SO_2CF_3$ ,  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_3$ -Halogenalkoxy oder  $NO_2$  bedeutet;  $R_3$  Halogen, Methyl oder Methoxy bedeutet; und  $R_5$  Halogen,  $CF_3$ , Methoxy oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeutet, unter der Bedingung, daß nicht mehr als zwei der Reste  $R_1$ ,  $R_3$  und  $R_5$  Fluor bedeuten, sowie Ammoniumsalze derselben. Diese Verbindungen eignen sich zur Verringerung des relativen Stengelwachstums und zur Erhöhung der Steifigkeit der Stengel von Baumwollpflanzen und Gramineen. Diese Verbindungen können hergestellt werden durch Umsetzung eines entsprechenden Anilins mit Salpetersäure. - Formel -

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Verfahren und Mittel zur Pflanzenwuchsregelung sowie neue substituierte Phenylnitraminverbindungen und Verfahren zur Herstellung derselben.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Die US-PS 3 844 762 beschreibt neue substituierte Phenylnitramine sowie deren herbizide Eigenschaften und Verfahren zur Bekämpfung von bestimmten, unerwünschten Pflanzenarten durch Anwendung dieser Phenylnitramine. R.L.Jones et al, Journal of Science and Food Agriculture, 5, 38 (1954), beschreibt die geotrope Wirkung von Phenylnitraminen auf die Wurzeln von Brassica napus und Lolium sowie die selektive Verringerung des Wurzelwachstums, wenn Samen dieser Pflanzen in Anwesenheit von Phenylnitraminen auskeimen und wachsen. W. Templeman, Proceedings of the British Weed Control Conference, 1, 3 (1954), beschreibt die Wirkung von 2,4,6-Tribromphenylnitramin und 2-Chlor-9-fluorenol-9-carbonsäure bei Prä-Emergensbehandlung auf Senecio und Vogelmiere. Es wird in dieser Druckschrift darauf hingewiesen, daß zwar bei Anwendung von 11,2 kg/ha bzw. 16,8 kg/ha ein herbizider Effekt beobachtet wird, daß aber diese Verbindungen nur eine äußerst geringe Selektivität aufweisen und somit auch die meisten Nutzpflanzen, welche untersucht wurden, unter der Behandlung leiden. Keine der genannten Druckschriften vermittelt nur den geringsten Hinweis auf eine Pflanzenwuchsregelwirkung von substituierten Phenylnitraminen (welche auch als N-Nitroaniline bekannt sind) und von Salzen derselben. Eine solche Wirksamkeit konnte aus den Druckschriften auch nicht vorhergesagt werden.

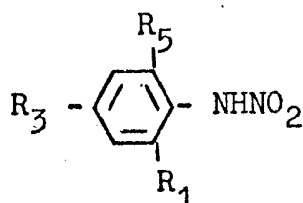
#### Ziel der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Verfahren und Mittel zur Pflanzenwuchsregelung und insbesondere zur Ver-

ringerung des relativen Stengelwachstums und zur Erhöhung der Stengelsteifigkeit sowie zur Verhinderung des Niederlegens der Pflanzen, insbesondere von Gramineen, Leguminosen und Baumwollpflanzen, zu schaffen sowie neue substituierte Phenylnitraminverbindungen und Verfahren zur Herstellung derselben.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Regelung des relativen Stengelwachstums von Gramineen, Leguminosen und Baumwollpflanzen durch Behandlung der Blätter, Stengel, Wurzeln oder Samen dieser Pflanzen oder des Bodens, in dem diese Pflanzen wachsen, mit einer das Pflanzenwachstum regelnden Menge eines substituierten Phenylnitramins oder N-Nitroanilins der folgenden Formel



wobei  $\text{R}_1$  Halogen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{F}$ ,  $\text{SO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Halogenalkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Halogenalkoxy oder  $\text{NO}_2$  bedeutet;  $\text{R}_3$  Halogen, Methyl oder Methoxy bedeutet; und  $\text{R}_5$  Halogen,  $\text{CF}_3$ , Methoxy oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl bedeutet, unter der Voraussetzung, daß nicht mehr als zwei der Gruppen R Fluor bedeuten, sowie Salze derselben.

Bevorzugte Halogenalkylsubstituenten sind  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CClF}_2$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CHCl}_2$ . Bevorzugte Halogenalkoxysubstituenten sind  $\text{OCF}_3$  und  $\text{OCHF}_2$ .

Bevorzugte Gruppen von Verbindungen sind solche, bei denen  $\text{R}_1$   $\text{CF}_3$ , J, Cl oder Br;  $\text{R}_3$  Br, Cl oder J; und  $\text{R}_5$  Cl, Br oder J

bedeuten, unter der Bedingung, daß nicht mehr als zwei der Gruppen R J bedeuten; sowie Salze derselben.

Die genannten Verbindungen sind äußerst wirksame Pflanzenwuchsregler. Sie eignen sich insbesondere zur Verringerung des relativen Stengelwachstums und zur Erhöhung der Steifigkeit von Stengeln bei Baumwollpflanzen und Gramineen, wie Gerste, Hafer, Roggen, Weizen, Sorghum, Mais und Reis. Diese Wirkung wird im folgenden als "Zwergbildung und Versteifung" bezeichnet. Gewöhnlich reichen etwa 0,025 bis 1,5 kg/ha und vorzugsweise 0,05 bis 1,25 kg/ha des Wirkstoff zur Erzielung des gewünschten Effekts aus. Bei breitblättrigen Pflanzen, insbesondere bei Schoten oder Bohnen erzeugenden Leguminosen, reichen etwa 0,01 bis 0,5 kg/ha des Wirkstoffs zur Erzielung der Zwergbildung und der Versteifung aus. Die Verkürzung und/oder Versteifung von Stengeln von Baumwollpflanzen, Leguminosen und Gramineen ist in der Landwirtschaft äußerst erwünscht, da das Niederlegen dieser Pflanzen vor der Ernte zu verringerten Ernteausbeuten führt.

Das Niederlegen von Pflanzen wird in der Hauptsache durch Wind und/oder Regeneinwirkung auf die Pflanzen verursacht. Dabei neigen sich die Pflanzen in mehr oder weniger starkem Maße von der Vertikalen zur Seite. Die Pflanzen können sich dabei nur geringfügig neigen oder sie können vollständig niederliegen. Sobald der Regen oder der Wind oder dergl., welche das Niederlegen der Pflanzen verursacht haben, aufhören, richten sich die Pflanzen nicht wieder unmittelbar noch vollständig auf. Das Ernten von stark oder über weite Flächen niederliegenden Pflanzen kann erheblich erschwert sein, und in jedem Falle wird die Ausbeute stark herabgesetzt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen haben nur eine begrenzte Löslichkeit in Wasser. Sie werden daher im allgemeinen zur

Behandlung der Blätter der Pflanzen in Form benetzbarer Pulver, fließfähiger Dispersionen oder Emulsionskonzentraten hergestellt und zur Herstellung von Sprühflüssigkeiten in Wasser oder in anderen billigen, flüssigen Verdünnungsmitteln für die Behandlung von Pflanzenblattwerk dispergiert. Falls jedoch der Boden behandelt werden soll, können diese Verbindungen auch in Form von gekörnten Produkten eingesetzt werden.

Typische benetzbare Pulver können hergestellt werden durch Mahlen von etwa 46 Gew.% eines feinverteilten Trägers, wie Attapulgit, 50 Gew.% der Phenylnitraminverbindung, 3 Gew.% des Natriumsalzes von kondensierten Naphthalinsulfonsäuren und 1 Gew.% Natrium-N-methyl-N-oleoyltaurat.

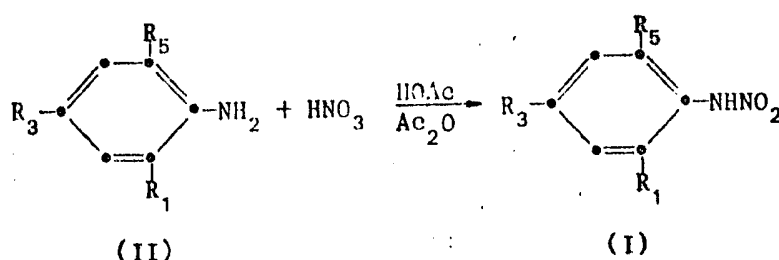
Typische fließfähige Dispersionen können hergestellt werden durch Vermischen von etwa 42 Gew.% Phenylnitramin und etwa 3 Gew.% des Natriumsalzes von kondensierten Naphthalinsulfonsäuren und 2 Gew.% feinverteiltem Bentonit und 53 Gew.% Wasser.

Emulsionskonzentrate können hergestellt werden durch Auflösen von 15 bis 70 Gew.% der Verbindung in 85 bis 30 Gew.% eines Lösungsmittels, wie Benzol, Toluol, Xylol, Kerosin, 2-Methoxyäthanol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Diäthylen-glykol-monomethyläther, Formamid, Methylformamid oder dergl. sowie Mischungen derselben. Vorteilhafterweise kann man dem Konzentrat auch Mengen von 1 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Konzentrat, eines oberflächenaktiven Stoffs einverleiben, z.B. eines polyoxyäthylierten Pflanzenöls oder eines Alkylphenoxy-polyoxyäthylenäthanol.

Ein granuliertes Produkt kann hergestellt werden durch Auflösung der Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel, wie

Aceton, und Sprühen der erhaltenen Lösung auf einen granulierten Trägerstoff, wie Sand, Siliciumdioxid, Kaolin, Maiskolbenschnitzel oder dergl.

Erfindungsgemäß können die neuen substituierten Phenylnitramine aus den entsprechenden substituierten Anilinen nach verschiedensten, herkömmlichen Verfahren erhalten werden. Ein derartiges Verfahren folgt z.B. der nachstehenden Reaktionsformel

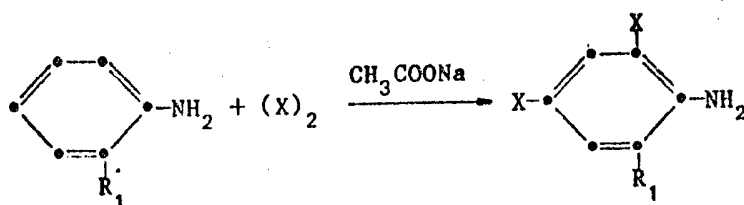


wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_5$  die oben angegebene Bedeutung haben. Diese Synthese wird bequemerweise in einem Lösungsmittel, wie Essigsäure, und vorzugsweise in Anwesenheit eines Dehydratisierungsmittels, wie Essigsäureanhydrid, durchgeführt. Das Produkt kann aus dem Reaktionsgemisch durch Zusatz von Eis-Wasser ausgefällt werden. Die Reinigung kann nach herkömmlichen Verfahren, z.B. durch Umkristallisieren, Chromatographieren oder dergl. erfolgen.

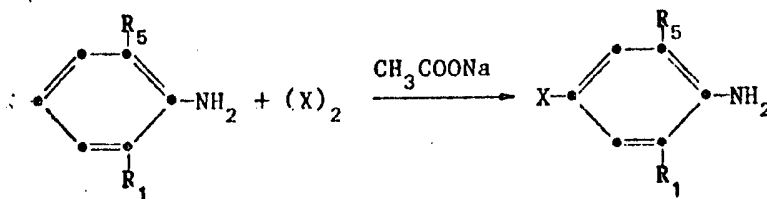
Phenylnitramine, in denen  $\text{R}_1$  und/oder  $\text{R}_5$  Halogenalkyl oder Hydroxyalkyl oder Halogenalkoxy bedeutet und in denen  $\text{R}_3$  Halogen bedeutet, können nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden. In Stufe 1 wird das entsprechende Halogenalkylanilin oder das entsprechende Halogenalkoxyanilin mit Halogen (z.B. Chlor oder Brom) in Anwesenheit eines Säureakzeptors, wie Natriumacetat, Kaliumacetat oder dergl., umgesetzt, und zwar in einem inerten organischen Lösungsmittel (z.B. tert.-Butanol,  $\text{CCl}_4$ , Äthylendichlorid, Chlorbenzol

oder dergl.). Die Reaktion wird im allgemeinen bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 75°C und vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von etwa 45 bis 55°C durchgeführt. Die Reaktion führt zum entsprechenden 2,4,6-trisubstituierten Anilin, welches sodann in der zweiten Stufe in das entsprechende 2,4,6-trisubstituierte Phenylnitramin umgewandelt werden kann, und zwar durch Umsetzung mit Salpetersäure in Anwesenheit eines Lösungsmittels, wie Essigsäure, und in Anwesenheit eines Dehydratisierungsmittels, wie Essigsäureanhydrid. Die Stufen 1 und 2 können durch folgende Formeln wiedergegeben werden.

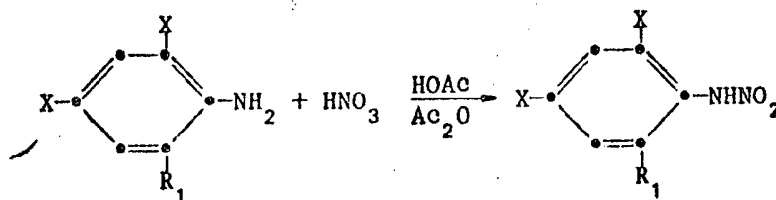
Stufe 1



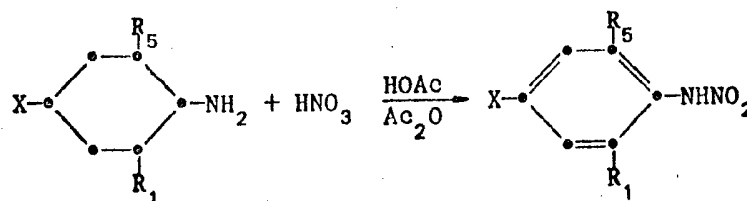
oder



Stufe 2

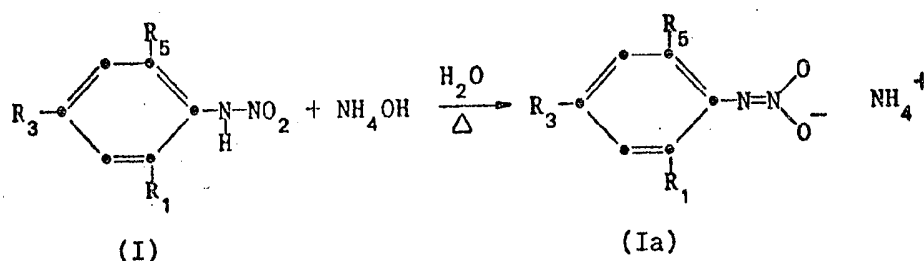


oder



In diesen Formeln bedeuten  $R_1$  und  $R_5$  Halogenalkyl oder Halogenalkoxy und X ein Chlor- oder Bromatom.

Die Ammoniumsalze der Phenylnitramine können hergestellt werden durch Auflösen der geeignet substituierten Verbindung in warmem bis heißem Wasser und Zusatz eines Moläquivalents (oder eines geringen Überschusses) eines Ammoniumhydroxids zur Lösung. Beim Abkühlen des Gemisches fällt das Ammoniumsalz gewöhnlich aus. Diese Reaktion kann folgendermaßen dargestellt werden:



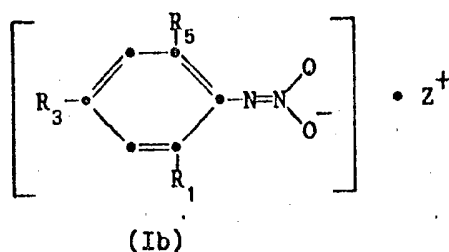
Die Alkalimetallsalze können nach dem gleichen Verfahren hergestellt werden. Organische Ammoniumsalze der Formel (I) können nach ähnlichen Verfahren erhalten werden.

Von besonderem Interesse sind organische Ammoniumsalze von 2-Trifluormethyl-4,6-dihalogenphenylnitraminen und 2,4,6-Trihalogenphenylnitraminen. Zur Herstellung dieser Salze und zur Herstellung von organischen Ammoniumsalzen anderer Phenylnitramine wird das entsprechende Phenylnitramin in Benzol oder Toluol aufgelöst und 1 Moläquiv. (oder ein geringer Überschuß) des entsprechenden Amins wird zugesetzt. Die Salzbildung erfolgt rasch bei Zimmertemperatur (oder bei gelindem Erwärmen). Danach wird die Mischung abgekühlt, wobei das Salz gewöhnlich aus der Lösung ausfällt. Ammoniumsalze mit einer nennenswerten Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln können aus der Lösung durch Zusatz eines



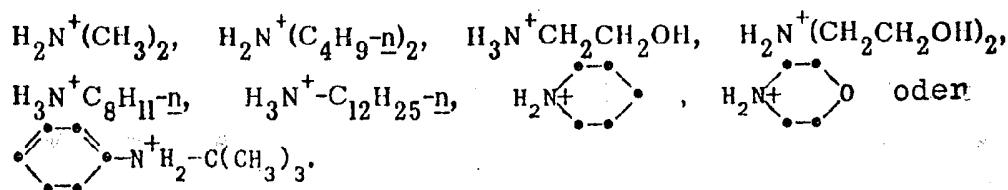
niederen Alkohols, wie Methanol oder Äthanol, ausgefällt werden. Benzol und Toluol sind bevorzugte Lösungsmittel. Man kann jedoch bei dieser Salzbildungsreaktion auch andere Lösungsmittel einsetzen, z.B. Äther, Cyclohexanon, Acetonitril, Dimethylformamid, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Äthylacetat, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Mischungen derselben.

Die genannten organischen Ammoniumsalze können durch folgende Formel wiedergegeben werden:



wobei  $R_1$ ,  $R_3$  und  $R_5$  die oben angegebene Bedeutung haben;  $Z^+$  ein Kation der folgenden Formeln bedeutet:  $H_3N^+R'$ ,  $H_2N^+R'R''$ ,  $H-N^+R'R''R'''$  und  $N^+R'R''R'''R''''$ . Die Gruppen  $R'$  bis  $R'''$  können jeweils  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl, Aryl, vorzugsweise Phenyl und substituiertes Phenyl (mit den Substituenten Halogen und  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) oder Aralkyl- $C_1$ - $C_3$ , vorzugsweise Benzyl und substituiertes Benzyl (mit den Substituenten Halogen oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl) bedeuten, wobei zwei der Gruppen  $R'$  bis  $R'''$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, mit dem sie verbunden sind, einen heterocyclischen Ring bilden können.

Eine bevorzugte Gruppe von Ammoniumsalzen der Formel (Ib) sind diejenigen, bei denen  $R_1$   $CF_3$  und  $R_3$  und  $R_5$  Brom bedeuten.  $Z^+$  kann allgemein vorzugsweise eines der folgenden Kationen bedeuten:



Die folgenden Verbindungen haben eine besonders große Wirksamkeit zur Inhibierung des Niederlegens von Baumwollpflanzen, Leguminosen und Gramineen:

- 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin;
- 4-Chlor-2,6-dijod-N-nitroanilin;
- 2,4-Dibrom-6-jod-N-nitroanilin;
- 2,6-Dibrom-4-chlor-N-nitroanilin;
- 2,6-Dichlor-4-jod-N-nitroanilin;
- 2,4-Dibrom- $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-N-nitro-o-toluidin;
- 2-Brom-4-chlor-6-jod-N-nitroanilin;
- 4-Brom-2-chlor-6-jod-N-nitroanilin;
- 2-Chlor-4,6-dijod-N-nitroanilin;
- 2,4-Dibrom-6-chlor-N-nitroanilin;
- 2,6-Dibrom-4-jod-N-nitroanilin;
- 4-Brom-2,6-dijod-N-nitroanilin;
- 4-Brom-N-nitro-2,6-xylidin;
- 4-Brom-2,6-dichlor-N-nitroanilin;
- 2-Brom-4,6-dijod-N-nitroanilin;
- 2,6-Dibrom-N-nitro-p-anisidin;
- 2,4,6-Trichlor-N-nitroanilin;
- 2,4-Dibrom-6- $\alpha, \alpha$ -difluor-N-nitro-o-toluidin;
- 2,4-Dibrom-6- $\alpha, \alpha, \alpha$ -trichlor-N-nitro-o-toluidin;
- 2,4-Dibrom-6- $\alpha, \alpha$ -dichlor-N-nitro-o-toluidin;
- 2,4-Dichlor-6- $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-N-nitro-o-toluidin;
- 4-Brom-2,6- $\alpha, \alpha, \alpha$ -ditrifluor-N-nitro-2,6-xylidin;
- 2,4-Dibrom-6- $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-N-nitro-o-anisidin;
- 2,4-Dibrom-6- $\alpha$ -fluor-N-nitro-o-toluidin;
- 2,4-Dibrom-6- $\alpha$ -chlor-N-nitro-o-toluidin;
- 2-Nitramino-3,5-dibrombenzoesäure-methylester;

2-Nitramino-3,5-dibrombenzonitril;  
2,4-Dibrom-6-methylsulfonyl-N-nitroanilin;  
2,4-Dibrom-6- $\alpha,\alpha$ -difluor-N-nitro-o-anisidin;  
2-Nitramino-4,6-dibrombenzolsulfonylfluorid;  
2,6-Dibrom-2-nitro-N-nitroanilin;  
2,6-Dibrom-4-fluor-N-nitroanilin;  
2-Brom-2,6-difluor-N-nitroanilin;  
2,4-Dibrom-6-isopropyl-N-nitroanilin;  
2-Brom-4,6-dichlor-N-nitroanilin;  
2-Chlor-4,6-dijod-N-nitroanilin-diisopropylaminsalz; und  
3,5-Dibrom-2-nitraminobenzolsulfonylfluorid.

#### Ausführungsbeispiele

##### B e i s p i e l 1

#### Allgemeines Verfahren zur Herstellung von Phenylnitraminen

Zu einer gekühlten (10 bis 20°C) Lösung des zweckentsprechend substituierten Anilins (0,10 Mol) in Eisessig (100 bis 500 ml) gibt man tropfenweise unter Kühlen und Rühren während 15 bis 30 min 90% Salpetersäure (15 bis 16 ml; 0,28 bis 0,30 Mol). Bei vielen Reaktionen fällt das Nitratsalz aus. Nach 15 min bis 1 h gibt man tropfenweise Essigsäureanhydrid (15 ml) unter Rühren hinzu. Danach läßt man die Temperatur auf 18 bis 25°C steigen. Das Reaktionsgemisch wird dunkel und homogen. Nun wird das Gemisch in Eis-Wasser (1:1, 1 l) gegossen. Der erhaltene Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und in einer wäßrigen 10%igen Natriumcarbonatlösung aufgelöst.

Das angesäuerte Filtrat wird mit Chloroform (2 x 200 ml) extrahiert und die Chloroformschicht wird mit Wasser (2 x 200 ml) gewaschen. Die Chloroformschicht wird mit 10%iger wäßriger Natriumcarbonatlösung extrahiert und die beiden Carbonatlösungen werden vereinigt, mit Chloroform gewaschen, auf 10°C abgekühlt und sodann mit eisgekühlter 2N Salzsäure angesäuert, wobei das Phenylnitraminprodukt ausfällt. Das

Phenylnitramin wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet und schließlich aus dem jeweiligen Lösungsmittel umkristallisiert. Falls erwünscht, kann die erhaltene Chloroformlösung zur Trockene eingedampft werden, wobei man ein Gemisch des gewünschten Produktes und des nichtumgesetzten Anilins sowie der Nebenprodukte erhält. Die Verunreinigungen können auf herkömmliche Weise abgetrennt werden, z.B. durch selektives Kristallisieren, Extrahieren, Chromatographieren oder dergl.

Verschiedene substituierte Phenylnitramine, welche nach obigem Verfahren hergestellt werden können, sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

$R_{(n)}$	Schmelzpunkt( $^{\circ}C$ )	Lösungsmittel für das Kristallisieren	Ausbeute (%)
2,4,6-tri-Br	138-139 Zers.	Cyclohexan	38
2,4,6-tri-Cl	138 Zers.	"	27
2-Cl; 6-Br; 4-J	131-133 Zers.	Hexan	77
2,6-di-Cl; 4-Br	139-140 Zers.	"	64
2-Br; 4,6-di-F	96-98 Zers.	"	67
2,6-di-J; 4-Br	124-127 Zers.	"	50
2,6-di-CH <sub>3</sub> ; 4-Br	129-131 Zers.	"	20
2,6-di-J; 4-Cl	128-131 Zers.	"	43
2,6-di-Br; 4-Cl	132-134 Zers.	"	67
2,6-di-Br; 4-F	105-107 Zers.	"	63
2,6-di-Br; 4-J	131-133 Zers.	"	27
2,4-di-Br; 6-J	121-123 Zers.	"	44
2,4-di-Br; 6-i-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	93-94 Zers.	"	20
2,4-di-Br; 6-CH <sub>3</sub>	106-108 Zers.	"	76
2,6-di-Cl; 4-J	128-130 Zers.	"	33
2,4-di-Cl; 6-J	119-122 Zers.	"	45
2,6-di-J; 4-F	124-125	"	55

Tabelle I (Fortsetzung)

R <sub>(n)</sub>	Schmelzpunkt(°C)	Lösungsmittel für d.Kristallisieren	Ausbeute (%)
2,4,6-tri-J	140-142	Hexan	76
2,4-di-Br; 6-Cl	137	"	30
2,4-di-Cl; 6-Br	136	"	73
2,4-di-J; 6-Cl	118,5-120	"	28
2,4-di-J; 6-Br	120,5-121	"	21
2,6-di-Cl; 6-CH <sub>3</sub>	122-123	"	32
2,4-di-CH <sub>3</sub> ; 6-Br	104,5-106	"	25
2-J; 4-Cl-6-Br	121-123	"	50
2-J; 4-Br-6-Cl	131-133	"	50
2,4-di-Br; 6-CF <sub>3</sub>	126-128	"	40
2-Br; 4-Cl; 6-CF <sub>3</sub>			
4-Br; 2-Cl; 6-CF <sub>3</sub>			
4-Cl; 2-J; 6-CF <sub>3</sub>			
4-Br; 2-J; 6-CF <sub>3</sub>			

B e i s p i e l 2

Herstellung von 2-Brom-4-chlor-6-jod-N-nitroanilin

Zu einer eiskalten Lösung von 2-Brom-4-chlor-6-jodanilin (18,05 mMol, 6,0 g) in 200 ml Eisessig gibt man tropfenweise 90% Salpetersäure (173,52 mMol, 8,1 ml). Das Salz fällt bei fortgesetztem Rühren und Kühlen im Verlauf von 0,5 h aus. Essigsäureanhydrid (8,1 ml) wird tropfenweise unter Kühlen hinzugegeben. Die Lösung wird dunkel und homogen. Sodann gießt man die Lösung in 600 ml Eis-Wasser, worauf der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann in 10% Natriumbicarbonat (300 ml) aufgelöst wird. Das Filtrat wird mit Methylenchlorid (3 x 100 ml) extrahiert und die vereinigten Methylenchloridextrakte werden mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen. Die Methylenchloridschicht wird mit 10% Natriumbicarbonat (3 x 100 ml) extrahiert und die beiden Bicarbonatlösungen werden vereinigt und mit Methylenchlorid gewaschen,

bis die Bicarbonatschicht farblos wird. Die Bicarbonatlösung wird sodann im Eisbad abgekühlt und mit 15% HCl angesäuert. Das ausgefällte Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim Umkristallisieren aus heißem Hexan erhält man 4,22 g des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 121 bis 123°C (Zers.).

### B e i s p i e l    3

#### Herstellung von 4-Brom-2,6-dimethyl-N-nitroanilin

Zu einer gekühlten (-60°C) Lösung von 4-Brom-2,6-dimethylanilin (0,037 Mol, 7,4 g), aufgelöst in wasserfreiem Äther (100 ml), gibt man unter Stickstoff und unter Rühren tropfenweise Phenyllithium (21,5 ml, 0,040 Mol). Die Lösung wird während 1,5 h bei -60°C gerührt. Sodann läßt man die Lösung vorübergehend auf -10°C erwärmen, worauf sie wiederum auf -60°C abgekühlt wird. Die Stickstoffeinleitung wird unterbrochen, während Methylnitrat (0,044 Mol, 3,4 g) und wasserfreier Äther (25 ml) tropfenweise zugegeben werden. Die Lösung wird 0,5 h bei -60°C gerührt. Danach läßt man sie auf Zimmertemperatur erwärmen. Die Lösung wird sodann 1,6 h gerührt, worauf die Ätherschicht abgedampft wird. Der Festkörper wird in Wasser (250 ml) aufgelöst und mit Äther (2 x 100 ml) extrahiert. Die kalte, wäßrige Schicht wird mit 5% HCl angesäuert. Das ausgefällte Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim Umkristallisieren aus heißem Hexan erhält man 2,5 g des gewünschten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 129 bis 131°C.

### B e i s p i e l    4

#### Herstellung von 2-Trifluormethyl-4,6-dibromanilin

Zu einer Lösung von 2-Trifluormethylanilin (62,06 mMol, 10,0 g) und Natriumacetat (155,17 mMol, 12,73 g) in 335 ml tert.-Butanol gibt man tropfenweise eine Lösung aus Brom (124,13 mMol,

6,8 ml) in 65 ml tert.-Butanol. Das Reaktionsgemisch wird auf 50°C während 0,5 h erwärmt, wobei die Lösung farblos wird. Die Lösung wird sodann in Wasser gegossen und mit Äther (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser (2 x 200 ml) 5% Natriumbicarbonat (2 x 200 ml), gesättigtem Natriumchlorid (2 x 200 ml) und Wasser (3 x 200 ml) gewaschen. Die Ätherschicht wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und dann bei vermindertem Druck eingedampft, wobei ein Öl zurückbleibt. Dieses wird mit Petroläther (30 bis 60°C) behandelt, wobei ein Festkörper erhalten wird. Beim Umkristallisieren aus 95% Äthanol und Wasser erhält man 11,3 g des angestrebten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 42 bis 44°C.

#### B e i s p i e l 5

##### Herstellung von 2-Trifluormethyl-4,6-dibrom-N-nitroanilin

Zu einer eisgekühlten Lösung von 2-Trifluormethyl-4,6-dibromanilin (18,81 mMol, 6,0 g) in 200 ml Eisessig gibt man tropfenweise 90% Salpetersäure (181,15 mMol, 8,4 ml). Das Rühren wird unter Kühlen während 0,5 h fortgesetzt. Essigsäureanhydrid (8,4 ml) wird tropfenweise unter Kühlen hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man die Mischung auf 25°C erwärmen, wobei die Lösung dunkel und homogen wird. Die Lösung wird sodann in 600 ml Eis-Wasser gegossen und das ausgefällte Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in 10% Natriumbicarbonat (300 ml) aufgelöst. Das Filtrat wird mit Methylenchlorid (3 x 100 ml) extrahiert, und die vereinigten Methylenchloridextrakte werden mit Wasser (3 x 100 ml) gewaschen. Die Methylenchloridschicht wird mit 10% Natriumbicarbonat (3 x 100 ml) extrahiert, und beide Bicarbonatlösungen werden vereinigt und dann mit Methylenchlorid (5 x 100 ml) gewaschen. Die Bicarbonatlösung wird in einem Eisbad gekühlt und mit 15% HCl angesäuert. Das ausgefällte Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum

getrocknet. Beim Umkristallisieren aus heißem Hexan erhält man 3,92 g des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 126 bis 128°C (Zers.).

#### B e i s p i e l 6

#### Allgemeines Verfahren zur Herstellung der organischen Ammoniums Salze von substituierten Phenylnitraminen

Zu einer Lösung eines geeignet substituierten Phenylnitramins (0,10 Mol) in einem Lösungsmittel aus der Gruppe Benzol, Toluol, Xylol, Acetonitril oder dergl. oder einem Gemisch derselben gibt man eine Lösung des geeigneten Amins (0,10 bis 0,2 Mol) in einem der Lösungsmittel. Das Reaktionsgemisch wird sodann, falls erforderlich, leicht erwärmt, und das ausgefällte Salz wird abfiltriert und mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen und, falls erwünscht, nach Standardlaborverfahren gereinigt. Nach diesem Verfahren können die folgenden Ammoniums Salze erhalten werden:

- 2,4-Dibrom-6-methoxy-N-nitroanilin-diisopropylaminsalz, Fp. 139 bis 145°C;
- 2,4-Dibrom-6-isopropyl-N-nitroanilin-diisopropylaminsalz, Fp. 144 bis 151°C (Zers.);
- 2,6-Dibrom-4-methoxy-N-nitroanilin-diisopropylaminsalz, Fp. 156 bis 162°C (Zers.);
- 2,4-Dijod-6-chlor-N-nitroanilin-diisopropylaminsalz, Fp. 183,5 bis 184°C;
- 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin-äthylaminsalz, Fp. 128 bis 130°C;
- 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin-diisopropylaminsalz, Fp. 164 bis 171°C;
- 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin-methylaminsalz, Fp. 157 bis 164°C;
- 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin-aminsalz, Fp. 164°C;
- 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin-n-octylaminsalz, Fp. 78 bis 81°C;
- 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin-tetra-butylaminsalz, Fp. 102 bis 106°C.



Beispiele 7 bis 18

Untersuchung des Stengelverkürzungs- und -versteifungseffekts von Phenylnitraminen bei Gerste

Bei den nachfolgenden Tests werden die jeweiligen Phenylnitramine in Aceton-Wasser (1:1) aufgelöst oder dispergiert, und zwar mit Endkonzentrationen, welche den in kg/ha angegebenen Mengen der folgenden Tabellen entsprechen. Die Lösungen enthalten ferner 0,1 bis 0,25 % (Vol/Vol) eines Gemisches von Alkylarylpolyäthoxyäthanol, freien und kombinierten Fettsäuren, Glykoläthern, Dialkylbenzolcarboxylat und 2-Propanol. Dieses Gemisch ist im Handel unter kolloidalen BIOFILM erhältlich und wird von der Colloidal Products Corp. vertrieben.

Bei diesen Versuchen werden die folgenden Pflanzen eingesetzt: Gerste (*Hordeum vulgare* var. Villa und var. Larker), Weizen (*Triticum aestivum* var. Era und var. Garnet) und Reis (*Oryza sativa* var. Saturn).

Die Lösung oder Dispersion der Testverbindung wird in einer Menge von 747 l/ha mit einer auf einer stationären Schiene bewegten Düse gesprüht. Die Sprühdüse bewegt sich mit einer konstanten Geschwindigkeit über die Testpflanzen.

Bei Prä-Emergenztests werden Behälter mit Treibhaustopferde gefüllt, und zwar bis zu einer Höhe, welche 2,5 cm unter dem Rand liegt. Sodann werden Samen gesät. Diese werden mit zusätzlicher Topferde bedeckt und dann wird das Mittel aufgesprüht. Die Töpfe werden unmittelbar vor der Behandlung gegossen und wahllos in einem Treibhaus aufgestellt. Normale Gieß- und Düngeverfahren werden angewendet. (Falls erforderlich, werden Pestizide angewandt.) Die minimalen Tages- und Nachttemperaturen von 18,3°C werden während der kühleren Perioden des Jahres aufrechterhalten. Während der Sommersaison treten die üblichen täglichen Temperaturschwankungen auf.

Post-Emergenstests werden in gleicher Weise wie die Prä-Emergenstests durchgeführt. Jedoch handelt es sich bei den Tests unterworfenen Pflanzen um wohlentwickelte Keimlinge mit einer Höhe von 10 bis 20 cm. Die Pflanzen werden vor der Behandlung gegossen und gemäß den folgenden Tabellen mit dem Mittel besprüht.

#### Ermittlung der Daten

Nach der Behandlung werden die Pflanzen in periodischen Abständen untersucht und morphologische Änderungen werden festgestellt. Es wird jeweils die Höhe der Pflanzen bei der Beobachtungszeit gemessen. Bei den reifen, geernteten Pflanzen wird die zweite Zwischenknotenlänge und der zweite Zwischenknotendurchmesser ermittelt. Aus diesen Messungen und den entsprechenden Messungen bei den unbehandelten Vergleichspflanzen wird der Stengelverkürzungseffekt der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Gerste ermittelt.

#### Messung der Stengelsteifigkeit

6 bis 8 Pflanzen, welche eine gerade Reihe bilden, werden in einem Winkel von etwa  $45^{\circ}$  aus der Vertikalen umgebogen. Dies geschieht mit Hilfe einer Federwaage, welche über eine Bindfadenschleife mit den Pflanzen verbunden ist. Die Bindfadenschleife umgibt die Reihe der Pflanzen unmittelbar unter der Spitze. Die Kraft, welche erforderlich ist, um die Pflanzen zur Seite zu ziehen, wird auf der Federwaage abgelesen und in g angegeben. Bei jeder Verbindung und jeder Dosis werden die Behandlungen wiederholt und auch die Vergleichsversuche werden wiederholt. In den nachfolgenden Tabellen sind die für die Testversuche verwendeten Phenylnitramine angegeben sowie die angewendeten Mengen in kg/ha, und zwar zusammen mit den gemittelten Daten der wiederholten Versuche.

Tabelle II

Auswertung des Verkürzungseffekts von Phenylnitraminen bei Gerste (var. Villa) bei Prä-Emergenzsprühbehandlung. Die Gerstensamen werden in 12,5 cm Töpfe mit Treibhauserde gesät. Für jede Behandlung und jeden Vergleichsversuch werden 5 Replikate verwendet. Höhenmessungen werden 15 Tage nach der Behandlung vorgenommen. Bei jeder Dosis kg/ha werden die Daten der zugeordneten Replikate gemittelt.

Verbindung	Menge kg/ha	Höhe cm	Verringerung d. Höhe in %
Vergleich	-	19,4	-
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Cl})_2-\text{NH}-\text{NO}_2$	0,56 1,12 2,24	19,4 17,0 21,2	12,4

Tabelle III

Auswertung des Verkürzungseffekts von Phenylnitraminen bei Gerste (var. Villa) bei Post-Emergenzsprühbehandlung von Pflanzen mit 15 cm Höhe. Für jede Testverbindung und für jeden Vergleichsversuch werden 5 Replikate verwendet. Die Messungen werden 3 Wochen nach der Behandlung vorgenommen. Bei jeder Dosis (kg/ha) werden die Daten der zusammengehörigen Replikate gemittelt.

Verbindung	Menge kg/ha	Höhe cm	Verringerung d. Höhe in %
Vergleich	-	31,4	-
$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{Br})_2-\text{NH}-\text{NO}_2$	0,28 0,56 1,12	24,8 21,2 20,0	21,1 32,5 36,3

Tabelle IV

Untersuchung des Verkürzungseffekts von Phenylnitraminen bei Gerste (var. Larker) bei Post-Emergenzsprühbehandlung von Pflanzen mit einem Alter von 1 Woche. Für jede Behandlung werden 5 Replikate verwendet und für jeden Vergleich werden 11 Replikate verwendet. Die Messungen werden 16 Tage nach der Behandlung vorgenommen. Bei jeder Dosis (kg/ha) werden die Daten der zusammengehörigen Replikate gemittelt.

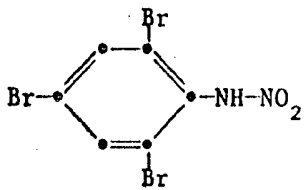
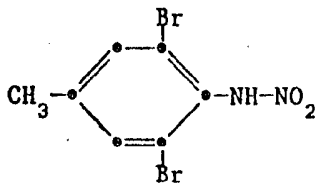
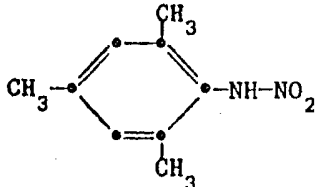
Verbindung	Menge kg/ha	Höhe cm	Höhenverringerung %
Vergleich	-	30,9	-
	0,56 0,84 1,12 1,68	26,8 25,0 23,4 24,4	13,2 19,0 24,2 21,0
	0,56 0,84 1,12 1,68	28,8 28,2 29,6 30,5	6,8 8,7 4,2 1,2
	0,56 0,84 1,12 1,68	28,4 21,2 28,2 31,0	8,1 31,3 8,7 -

Tabelle V

Ermittlung des Verkürzungseffekts von Phenylnitraminen bei Gerste (var. Conquest) bei Post-Emergenzsprühbehandlung von Pflanzen mit einem Alter von 10 Tagen. Für jede Behandlung werden 4 Replikate verwendet. Die Pflanzen werden unter Treibhausbedingungen gehalten und werden einer Belichtungsdauer von 10 h/täglich mit hochintensiven Metallhalogenidlampen belichtet. Die Messungen erfolgen 3 Wochen nach der Behandlung. Bei jeder Dosis (kg/ha) werden die entsprechenden Replikate gemittelt.

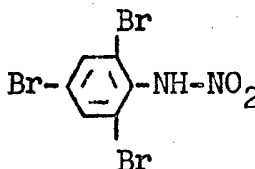
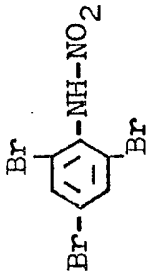
Verbindung	Menge kg/ha	Höhe cm	Höhenverringere- rung in %
Vergleich	-	48,5	-
	0,25	41,8	13,8
	0,50	37,8	22,1
	0,75	35,2	27,4

Tabelle VI

Es wird die Wirkung von 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin zur Stengelverkürzung und -versteifung von Gerste (var. Larker) untersucht, und zwar bei Prä-Emergenzprüfbehandlung. Die Samen werden in 17,5 cm Töpfe mit Treibhaustopferde gesät. Für jede Behandlung werden 5 Replikate verwendet und für jeden Vergleichsversuch werden ebenfalls 5 Replikate verwendet. Die Messungen erfolgen jeweils nach Ablauf der angegebenen Anzahl von Wochen nach der Behandlung. Bei jeder Dosis (kg/ha) werden die Daten der entsprechenden Replikate gemittelt. Die Pflanzen werden während des Tests unter Treibhausbedingungen gehalten. Sie werden dann während einer Belichtungszeit von täglich 19 h mit hochintensiven Metallhalogenidlampen belichtet.

Verbindung	Menge kg/ha	7 Wochen			9 Wochen			13 Wochen		
		Höhe cm	Höhenver- ringerung, %	Steifig- keit, g	Änderung d. Steifig- keit, %	Höhe cm	Höhen- verring. %	Steif- figk., g	Änder. d. Steif- figk., %	Höhe Hö- cm hen- verr. %
Vergleich	-	64,8	-	75	-	65,4	-	135	-	60,4 -
	0,28	55,2	14,8	125	66	56,2	14,0	280	107	53,8 10,9
	0,56	51,8	20,7	185	146	51,4	21,4	285	111	51,2 15,2
	1,12	54,6	15,7	160	113	54,2	17,1	365	170	55,2 8,6

Tabellen VIIA, VIIB, VIIC und VIID

Es wird der Stengelverkürzungs- und -versteifungseffekt von 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin bei Gerste (var. Larker) untersucht, und zwar bei Post-Emergenzsprühbehandlung in verschiedenen Stadien der Entwicklung der Pflanzen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt. Die Samen werden in 17,5 cm Töpfe mit Treibhaustopferde gesät. Für jede Behandlung werden 5 Replikate verwendet und für jeden Vergleichsversuche werden ebenfalls 5 Replikate verwendet. Die Pflanzen werden unter Treibhausbedingungen gehalten und während einer Belichtungszeit von 19 h täglich mit hochintensiven Metallhalogenidlampen belichtet. Die Messungen erfolgen an den angegebenen Tagen nach der Behandlung. Bei jeder Dosis (kg/ha) werden die Daten der zusammengehörigen Replikate gemittelt.

Tabelle VIIA

Stufe 1 Die Pflanzen im dreiblättrigen Stadium mit einer Höhe von 10 bis 11 cm werden 12 Tage nach dem Säen behandelt.

Verbindung	Menge kg/ha	10 Tage		23 Tage		35 Tage		43 Tage		49 Tage	
		Höhe cm	Höhen- verr.%	Höhe cm	Höhen- verr.%	Höhe cm	Höhen- verr.%	Höhe cm	Höhen- verr.%	Höhe cm	Höhen- verr.%
Vergleich	-	26,4	-	45,0	-	51,7	-	57,0	-	48,3	-
<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)N)C=C1Br</chem>	0,28	16,2	38,6	43,2	4,0	55,7	-	60,0	-	52,3	-
	0,56	19,6	25,7	40,5	10,0	55,7	-	53,8	5,6	54,5	-
	1,12	20,0	24,2	+							

+ phytotoxisch



Tabelle VII B

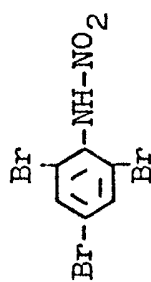
Stufe 2 Die Pflanzen werden im drei- bis vierblättrigen und zweiknotigen Stadium (30 cm Höhe) 25 Tage nach dem Säen behandelt.

Verbindung	Menge kg/ha	10 Tage		40 Tage		50 Tage	
		Höhe cm	Höhenver- ringerung, %	Höhe cm	Höhenver- ringerung, %	Höhe cm	Höhenver- ringerung, %
Vergleich	-	54,6	-	61,0	-	57,8	-
<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)O)C(Br)=C1</chem>	0,28	54,2	0,7	54,8	10,1	54,6	5,5
	0,56	50,8	6,9	59,2	2,9	53,4	7,6
	1,12	49,2	9,8	58,0	4,9	52,6	8,9

Tabelle VIIC

Stufe 3 Die Pflanzen (50 cm Höhe) werden im vier- bis fünfblättrigen und 4-knotigen Stadium 35 Tage nach dem Säen behandelt.

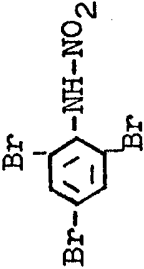
Verbindung	Menge kg/ha	12 Tage		30 Tage		40 Tage	
		Höhe cm	Höhenver- ringerung, %	Höhe cm	Höhenver- ringerung, %	Höhe cm	Höhenver- ringerung, %
Vergleich	-	59,3	-	62,0	-	56,3	-



0,28	56,4	4,8	58,8	5,1	52,0	8,3
0,56	58,2	1,8	60,6	2,2	56,4	
1,12	57,0	3,8	58,2	6,1	56,0	

Tabelle VIID

Die Stengelversteifungseffekte von 2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin bei Post-Emergenzsprühbehandlung von Gerste (var. Larker) bei drei Stadien der Pflanzenentwicklung werden zusammengefaßt, und zwar in Form von Mittelwerten bei 5 Replikaten und bei jeder Dosis (kg/ha).

Verbindung	Menge kg/ha	Stadium 1			Stadium 2			Stadium 3		
		35 Tage			22 Tage			12 Tage		
		ST	%ST	Tage	ST	%ST	Tage	ST	%ST	Tage
Vergleich	-	281,2	-	218	-	202	-	180	-	233
	0,28	303	7,8	235	7,8	262	27	231	28	181
	0,56	262	-	215	-	250	21,9	265	47	268
	1,12	-	-	269	23,4	292	42,4	241	33,8	222

ST = Versteifung (Kraft, gemessen in Pond)

%ST = prozentuale Zunahme der Stengelsteifigkeit im Vergleich zu Kontrollpflanzen

Tabelle VIII

Es wird der Verkürzungseffekt von Phenylnitraminen bei Weizen (var. Era und var. Garnet), bei Reis (var. Saturn) bei Prä-Emergenzsprühbehandlung ermittelt. Für jeden Versuch werden 6 Replikate verwendet und für jeden Vergleich werden ebenfalls 6 Replikate verwendet. Die Messungen werden 19 Tage nach der Behandlung vorgenommen. Bei jeder Dosis (kg/ha) werden die entsprechenden Replikate gemittelt.

Verbindung	Menge kg/ha	Weizen			Reis			Bemerkungen
		var. Era Höhe cm	HV %	var. Garnet Höhe cm	var. Saturn Höhe cm	HV %		
Vergleich	-	32,0	-	34,25	30,4	-		
<chem>BrC1=CC=C(NC(=O)N)C=C1Br</chem>	0,56	30,5	4,7	30,8	10,1	25,5	16,1	äußerst geringer Spitzenbrand bei Reis
	1,12	29,5	7,8	30,5	10,9	23,6	23,4	geringer Spitzenbrand bei Reis
	1,68	29,2	8,8	28,4	17,1	16,3	46,4	etwa 25% Standverringern und mäßiger Spitzenbrand bei Reis
	2,24	28,0	12,5	27,4	20,0	16,0	47,4	etwa 50% Standverringern und erheblicher Spitzenbrand bei Reis

HV = Höhenverringern

Tabelle IX

Bestimmung des Verkürzungseffekts von Phenylnitraminen bei Weizen und Reis bei Prä-Emergenz-Bodensprühbehandlung. Für jede Behandlung werden 6 Replikate verwendet. Für den jeweiligen Vergleichsversuch werden ebenfalls 6 Replikate verwendet. Die Messungen erfolgen 19 Tage nach der Behandlung. Bei der jeweiligen Dosis (kg/ha) werden die Daten der zusammengehörigen Replikate gemittelt.

Verbindung	Menge kg/ha	Weizen				Reis <sup>+</sup>			
		var. Era		var. Garnet		var. Saturn			
		Höhe cm	Höhenverr. %	Höhe cm	Höhenverr. %	Höhe cm	Höhenverr. %	Höhe cm	Höhenverr. %
Vergleich	-	32,0	-	34,25	-	30,4	-		
<chem>BrC1=CC=C(C=C1)N(N)=O</chem>	0,56	30,5	4,7	30,8	10,1	25,5	16,1		
	1,12	29,5	7,8	30,5	10,9	23,6	23,4		
	1,68	29,2	8,8	28,4	17,1	16,3	46,4		
	2,24	28,0	12,5	27,4	20,0	16,0	47,4		

<sup>+</sup> Bei 1,68 und 2,24 kg/ha beobachtet man bei Reis eine Standminderung von etwa 25% bzw. etwa 50% und einen mäßigen bis schweren Spitzenbrand.

B e i s p i e l 19

Der Verkürzungseffekt der Phenylnitramine wird bei Frühjahresgerste (var. Conquest) untersucht, und zwar bei Post-Emergenzsprühbehandlung. Man läßt die einzelnen Pflanzen in 10 cm Töpfen in Erde hoher Porosität wachsen. Sie werden mit Testlösungen oder -suspensionen besprüht, welche erhalten wurden aus einem 50/50 Gemisch von Wasser und Aceton, enthaltend 0,25% eines oberflächenaktiven Mittels. Die Behandlung erfolgt im dreiblättrigen bis sehr frühen Schößlingsstadium. Die Sprühbehandlung erfolgt von oben mit etwa 820 l/ha der Lösung oder Suspension aus einer Sprühdüse, welche in einer Höhe von etwa 26 cm über den Pflanzen angeordnet ist. Die Pflanzen werden am Tag der Behandlung und wiederum 18 Tage nach der Behandlung gemessen. Der Verkürzungseffekt der Testverbindungen wird aus diesen Messungen bestimmt. Während der Tests werden alle Pflanzen mit flüssigem Dünger viermal am Tag gedüngt. An den Wochenenden werden die Pflanzen nur gegossen. Es wird ein vollständiger Dünger verwendet, welcher 200 TpM N, 166 TpM K, 30 TpM P und alle anderen, wesentlichen Nährstoffe enthält. Die 18 Tage nach der Behandlung erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle X zusammengestellt.

Tabelle X

Verbindung	Verkürzungseffekt, % (Mittelwert von 5 Replikationen)		
	0,1 kg/ha	0,2 kg/ha	0,5 kg/ha
2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin	13,8	21,3	37,7
2,4-Dibrom-6-jod-N-nitroanilin	-	20,7	32,4
2,6-Dichlor-4-jod-N-nitroanilin	11,8	15,7	17,4
2,6-Dibrom-4-chlor-N-nitroanilin	7,4	15,7	33,2
4-Chlor-2-brom-6-jod-N-nitroanilin	15,3	25,7	39,4
2-Chlor-4-brom-6-jod-N-nitroanilin	7,9	15	26,9
2,4-Dibrom- $\alpha$ , $\alpha$ -trifluor-N-nitro-o-toluidin	26,8	36,2	50
2-Chlor-4,6-dibrom-N-nitroanilin	-	10,8	18,9
2-Chlor-4,6-dijod-N-nitroanilin	-	21,5	21,2
2-Brom-4,6-dijod-N-nitroanilin	-	13	6,3
2,6-Dibrom-3,4-dichlor-N-nitroanilin	-	-	8,6

Beispiel 20

Es wird der Verkürzungseffekt von Phenylnitraminen bei Mais (var. DeKalb XL78) und Sojabohnen (var. Adelpia) bestimmt, und zwar bei Post-Emergenzsprühbehandlung. Man läßt die einzelnen Pflanzen in 10 cm Töpfen mit Treibhauserde wachsen. Sie werden im Falle von Mais im zweiblättrigen Stadium und im Falle von Sojabohnen im zweiten Trifoliatstadium besprüht. Bei der Behandlung haben die Maispflanzen eine Höhe von 13 cm, während die Sojabohnenpflanzen eine Höhe von 14 cm haben. Es werden Testlösungen oder Testsuspensionen in 50/50 Aceton/Wasser-Gemischen bereitet, welche 0,25% (Vol/Vol) eines oberflächenaktiven Mittels (BIOFILM) enthalten. 23 Tage nach der Behandlung werden die Pflanzen untersucht und gemessen. Diese Messungen werden mit den anfänglichen Messungen am Tag der Behandlung verglichen, um den prozentualen Verkürzungseffekt zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Es handelt sich um Mittelwerte von 10 Replikaten pro Behandlung.

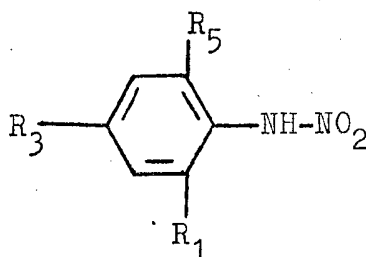
Verbindung	<u>Mais</u>	
	% Verkürzung der Pflanze 0,5 kg/ha	
2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin	11,0	

Verbindung	<u>Sojabohnen</u>		
	0,1 kg/ha	0,2 kg/ha	0,5 kg/ha
2,4,6-Tribrom-N-nitroanilin	24	36	76



**-32- 211102**Erfindungsanspruch

Mittel zur Inhibierung des Niederlegens von Baumwollpflanzen, Leguminosen und Gramineen, gekennzeichnet durch eine das Niederlegen dieser Pflanzen inhibierende Menge einer Verbindung der Formel



wobei R<sub>1</sub> Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, CN, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>F, SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy oder NO<sub>2</sub> bedeutet; R<sub>3</sub> Halogen, Methyl oder Methoxy bedeutet; und R<sub>5</sub> Halogen, CF<sub>3</sub>, Methoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet, unter der Voraussetzung, daß nicht mehr zwei der Gruppen R Fluor bedeuten, oder ein Salz derselben; sowie einen Gehalt an einem Verdünnungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe feinverteilter, inerte, fester Trägerstoffe, Wasser, inerte organischer Lösungsmittel und Mischungen derselben.