

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 144 710

Ausgeschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	144 710	(44)	05.11.80	3(51)	A 01 N 57/20
(21)	AP A 01 N / 214 208	(22)	09.07.79		
(31)	922,900	(32)	10.07.78	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Franz, John E.; Kaufman, Robert J., US
(73) Monsanto Company, St. Louis, US
(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Herbizide Zusammensetzung

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Zusammensetzungen, die Thioderivate von N-trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinestern enthalten, und deren Anwendung als Herbizid. Bevorzugte Wirkstoffe sind Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiomethylphosphonomethyl)glycinat, Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(di-n-propylthiophosphonomethyl)glycinat, Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(allylthio)phosphonomethyl)glycinat, Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat oder Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(2,5-dichlorthiophenoxy)-phosphonomethyl)glycinat.

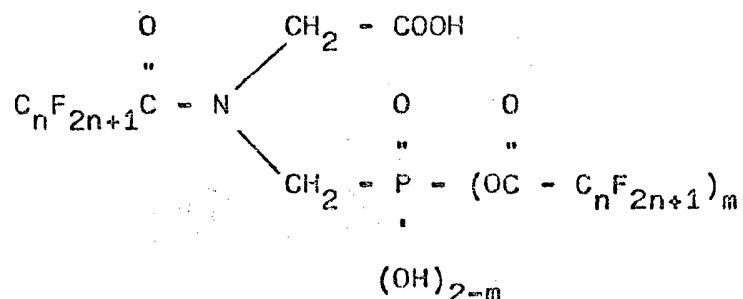
Herbizide Zusammensetzung und herbizides Verfahren

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Herbizidzusammensetzungen, die N-Trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinthioderivate enthalten, und herbizide Verfahren. Vor allem betrifft die Erfindung Zusammensetzungen, die N-Trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinatester enthalten, an deren Phosphoratom Thiogruppen gebunden sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Nach der US-PS 3.970.695 wurden N-Perfluoracyl-N-phosphonomethylglycine der Formel:

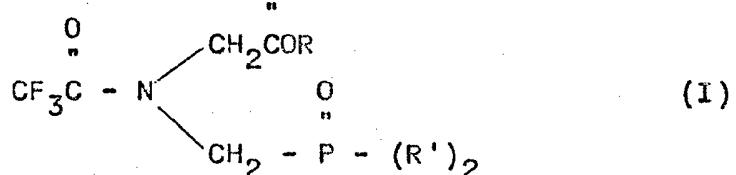


worin n eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und m 1 oder 0 ist, durch Umsetzen eines Perfluoracylanhydrids mit N-Phosphonomethylglycin in Gegenwart von Perfluoralkansäure zur Bildung der Verbindung der Formel, in der m 1 ist, und anschließende Hydrolyse, zur Bildung der Verbindungen, in denen m 0 ist, hergestellt.

N-Phosphonomethylglycin, seine Salze, Amide, Ester und anderen Derivate werden in der US-PS Nr. 3.799.758 offenbart und sie werden als Nachlaufherbizide vorgestellt. Andere Derivate von N-Phosphonomethylglycin und deren Anwendung zur Regulierung des Pflanzenwachstums werden in der US-PS 3.853.530 dargelegt.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Bei den erfindungsgemäßen neuartigen N-Trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycinatthioderivaten handelt es sich um diejenigen der Formel:



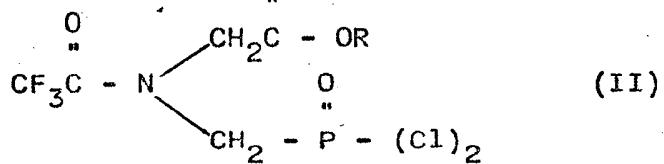
worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Chlor-niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Chlorgruppen, eine niedere Alkoxy-niedere Alkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxyalkoxyalkylgruppe mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen ist und R' ein Glied der Gruppe ist, die niederes Alkylthio, niederes Alkenylthio, Benzylthio, Phenylthio oder substituiertes Phenylthio, worin die Phenylgruppe 1 bis 2 aus der Halogen, niederes Alkyl und niederes Alkoxy umfassenden Gruppe auswählte, Substituenten enthält, umfaßt.

Im hier gebrauchten Sinne umfaßt die Bezeichnung "Chlor-niederes Alkyl" diejenigen Alkylgruppen, die bis zu vier Kohlenstoffatome in einer geraden oder verzweigten Kette und bis zu drei Chlorgruppen enthalten. Die Bezeichnungen "niederes Alkyl" und "niederes Alkenyl" sollen hier solche Gruppen kennzeichnen, die bis zu und einschließlich vier Kohlenstoffatome enthalten.

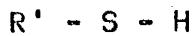
Beispiele für die durch R repräsentierten Alkoxyalkylgruppen sind Methoxyäthyl, Methoxypropyl, Methoxybutyl, Äthoxyäthyl, Äthoxypropyl, Propoxyäthyl, Propoxypropyl und dergleichen.

Vertreter für die durch R dargestellten Alkoxyalkoxyalkylgruppen sind beispielsweise Methoxyäthoxyäthyl, Methoxyäthoxypropyl, Methoxypropoxypropyl, Methoxypropoxybutyl, Äthoxyäthoxyäthyl, Propoxypropoxypropyl und ähnliche.

Die neuartigen erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch Umsetzen eines Esterdichloride von N-Trifluoracetyl-N-phosphonomethylglycin der Formel:



worin R die oben erläuterte Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel:



worin R' die oben erläuterte Bedeutung hat, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines tertiären Aminhydrogenchloridakzeptors unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen bei einer zwischen etwa 10 °C und etwa 50 °C liegenden Temperatur, vorzugsweise bei Umgebungstemperaturen, hergestellt.

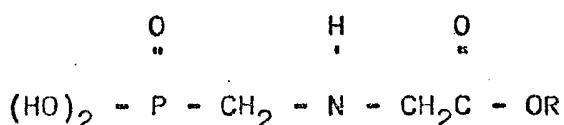
Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Hilfe der obigen Reaktion wird der tertiäre Aminhydrogenchloridakzeptor vorzugsweise in einer über der stöchiometrischen Menge liegenden Menge verwendet, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Unter der hier gebrauchten Bezeichnung "tertiärer Aminhydrogenchloridakzeptor" sind tertiäre Alkylamine wie Trimethylamin, Triäthylamin, Tributylamin, Trihexylamin und der gleichen sowie aromatische tertiäre Amine wie Pyridin, Chinolin und dergleichen zu verstehen.

Das Verhältnis der Reaktionsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Dem Fachmann dürfte natürlich klar sein, daß jedes Chloratom in dem N-Trifluoracetyl-N-phosphonomethyl-glycinyldichlorid mit einer Thiolgruppe (R'-S-H) reagieren wird, und daß man daher die Reaktanten in äquivalenten Mengen verwenden wird. Bei der Verwendung von flüchtigen Thiolen empfiehlt es sich manchmal, das Thiol im Überschuß einzusetzen. In anderen Fällen, z. B. bei den Phenylthiolen ist es manchmal besser, einen leichten Überschuß von Glycinyldichlorid zur leichten Gewinnung des Produktes zu nehmen.

Die durch R' repräsentierten substituierten Phenylgruppen

sind die mit 1 bis 2 Substituenten, ausgewählt aus der Halogen, z. B. Fluor, Chlor und Brom; niederes Alkyl wie Methyl, Äthyl, Propyl und Butyl; und niederes Alkoxy wie Methoxy, Äthoxy, Propoxy und Butoxygruppen und dergleichen umfassenden Gruppe.

Die Esterdichloride der Formel II, die als Reaktionsmittel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden, werden durch Umsetzen eines Esters von N-Phosphonomethylglycin der Formel:



worin R die oben erläuterte Bedeutung hat, mit Trifluoressigsäureanhydrid bei zwischen etwa 10 und etwa 35 °C liegenden Temperaturen, Entfernung allen überschüssigen Anhydrids und danach Behandlung des Reaktionsproduktes mit einem Thionylchloridüberschub unter Rückflußbedingungen gewonnen. Das überschüssige Thionylchlorid wird unter Vakuum entfernt und es ergeben sich die Dichloride der Formel II.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind nützliche Herbizide.

Ausführungsbeispiele:

Die folgenden nicht-einschränkenden Beispiele sollen dem Fachmann zeigen, in welcher Weise spezifische erfindungsgemäße Verbindungen hergestellt und als Herbizide verwendet werden können.

Beispiel 1:

Zu einer Lösung von α -Toluolthiol (1,24 g, 0,01 Mol) und Triäthylamin (1,01 g, 0,01 Mol) in 30 ml trockenem Äther wurde tropfenweise unter gründlichem Rühren Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (1,65 g, 0,005 Mol) in 40 ml Äther gegeben. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat

unter Vakuum eingeengt, so daß 2,45 g eines hellgelben Öls gewonnen wurden. Dieses Öl wurde mehrmals mit heißem Petroläther extrahiert, so daß nach dem Einengen Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dibenzylthiophosphonomethyl)glycinat (2,05 g) gewonnen wurde. $n_D^{25} = 1,5609$

Analyse: Berechnet: C, 49,90; H, 4,59; N, 2,77; S, 12,69.

Gefunden: C, 49,78; H, 4,71; N, 2,90; S, 12,95.

Beispiel 2:

Zu einer Lösung von Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (16,5 g, 0,05 Mol) in 250 ml Äther wurde eine Lösung von Thiophenol (11 g, 0,1 Mol) und Triäthylamin (10,6 g, 0,105 Mol) in 150 ml Äther gegeben. Nach 1 1/2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch filtriert, und das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Das gewonnene Öl kristallisierte beim Stehen aus und ergab Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiophenoxyphosphonomethyl)glycinat (22,1 g) in Form eines weißen Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 50 bis 52 °C.

Analyse: Berechnet: C, 47,79; H, 4,02; N, 2,93; S, 13,43.

Gefunden: C, 47,52; H, 4,24; N, 3,05; S, 13,38.

Beispiel 3:

Zu einer Lösung von Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,010 Mol) in 50 ml trockenem Äther wurden Methanthiol (0,96 g, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in Äther (50 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 20 °C gerührt, danach filtriert. Das Filtrat wurde mit 3 %igem Ammoniumhydroxid gewaschen, dann über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt, um Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiomethylphosphonomethyl)glycinat in Form eines weißen Fest-

stoffes zu erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei der Rekristallisation aus Hexan bei 50 bis 52 °C.

Analyse: Berechnet: C, 30,59; H, 4,28; N, 3,96; P, 8,77.

Gefunden: C, 30,79; H, 4,50; N, 3,96; P, 8,72.

Beispiel 4:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 50 ml Äther wurde eine Lösung von Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) und Butan-thiol (1,8 g, 0,02 Mol) in 50 ml Äther gegeben. Nach zwei Stunden bei 20 °C wurde die Lösung filtriert, und das Filtrat wurde mit 3 %igem wäßrigen Ammoniumhydroxid gewaschen. Die Ätherlösung wurde unter Vakuum eingeengt und ergab ein Öl, das in Petroläther extrahiert wurde. Das Einengen der Petrolätherextrakte ergab das Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(di-thiobutylphosphonomethyl)glycinat in Form eines klaren Öls, $n_D^{20} = 1,4830$.

Analyse: Berechnet: C, 41,18; H, 6,22; N, 3,20; P, 7,08.

Gefunden: C, 40,98; H, 6,29; N, 3,30; P, 6,83.

Beispiel 5:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (6,6 g, 0,02 Mol) in 175 ml Äther wurde eine Lösung von p-Thioanisol (5,6 g, 0,04 Mol) und Triäthylamin (4,04 g, 0,04 Mol) in 75 ml Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden lang bei 20 °C gerührt, filtriert und das Filtrat mit 3 %igem wäßrigen Ammoniumhydroxid gewaschen. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Das zurückbleibende Öl wurde 16 Stunden lang bei 0,005 mm gepumpt, um jede Spur von p-Thioanisol zu entfernen. Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(di(p-methoxythiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat wurde in Form eines Öls gewonnen (3,8 g) $n_D^{20} = 1,5773$.

Analyse: Berechnet: C, 46,92; H, 4,31; N, 2,61; P, 5,76.

Gefunden: C, 46,79; H, 4,48; N, 2,49; P, 5,60.

Beispiel 6:

Zu einer Lösung von Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 100 ml trockenem Äther wurde eine Lösung von Athanthiol (1,24 g, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in 40 ml trockenem Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit 3 %igem wäßrigen Ammoniumhydroxid gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt, so daß Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dithioäthylphosphonomethyl)glycinat (2,9 g) in Form eines klaren Öls gewonnen wurde, $n_D^{22} = 1,4857$.

Analyse: Berechnet: C, 34,64; H, 5,02; N, 3,67; P, 8,12.

Gefunden: C, 34,50; H, 4,90; N, 3,74; P, 8,08.

Beispiel 7:

Zu einer Lösung von Athyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 100 ml trockenem Äther wurde eine Lösung von Isopropylthiol (1,52 g, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in 60 ml Äther gegeben. Die Lösung wurde filtriert, mit 3 %igem wäßrigen Ammoniumhydroxid gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt, so daß Athyl-N-trifluoracetyl-N-(di(isopropylthio)phosphonomethyl)glycinat (2,85 g) in Form eines gelben Öls gewonnen wurde, $n_D^{22} = 1,4842$.

Analyse: Berechnet: C, 38,14; H, 5,66; N, 3,42; P, 7,57.

Gefunden: C, 38,06; H, 5,73; N, 3,47; P, 7,52.

Beispiel 8:

Athyl-N-trifluoracetyl-N-(di(n-propylthio)phosphonomethyl)glycinat wurde nach der Verfahrensweise von Beispiel 7 her-

gestellt, nur wurde n-Propylthio anstelle von Isopropylthio verwendet. Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(di(n-propylthio)-phosphonomethyl)glycinat war ein gelbes Öl, $n_D^{22} = 1,4862$.

Analyse: Berechnet: C, 38,14; H, 5,66; N, 3,42; P, 7,57.

Gefunden: C, 38,24; H, 5,83; N, 3,61; P, 7,51.

Beispiel 9:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorophosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 100 ml Äther wurde eine Lösung von o-Thiocresol (2,48 g, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in 50 ml Äther bei 20 °C gegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden lang gerührt, anschließend filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und der Rückstand in heißen Petroläther extrahiert. Die Eingang der Petrolätherextrakte ergab Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(diorthotolylthiophosphonomethyl)glycinat als weißen Feststoff (4,58 g) der aus Methylcyclohexan rekristallisiert wurde, Schmelzpunkt 79,5 bis 82 °C.

Analyse: Berechnet: C, 49,90; H, 4,59; N, 2,77; P, 6,13.

Gefunden: C, 49,72; H, 4,61; N, 2,76; P, 6,25.

Beispiel 10:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorophosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 100 ml trockenem Äther wurden p-Bromthiophenol (3,8 g, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in 50 ml trockenem Äther gegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt, filtriert und das Filtrat unter Vakuum eingeengt. Das zurückbleibende Öl wurde in heißen Petroläther extrahiert, und die Extrakte wurden unter Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, und die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt und ergab 4,6 g Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(di(p-bromthiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat in Form eines undurchsichtigen Gummis, $n_D^{22} = 1,6050$.

Analyse: Berechnet: C, 35,92; H, 2,70; N, 2,20; P, 4,88.
Gefunden: C, 36,09; H, 2,77; N, 2,40; P, 4,79.

Beispiel 11:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (2,5 g, 0,0076 Mol) in 100 ml trockenem Äther wurden sec-Butylmercaptan (1,37 g, 0,0152 Mol) und Triäthylamin (1,54 g, 0,0152 Mol) in 50 ml trockenem Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum zur Gewinnung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(sec-butylthio)phosphonomethyl)glycinat (1,9 g) eingeengt, $n_D^{22} = 1,4839$.

Analyse: Berechnet: C, 41,18; H, 6,22; N, 3,20; P, 7,08.
Gefunden: C, 41,02; H, 6,25; N, 3,34; P, 7,01.

Beispiel 12:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (2,5 g, 0,0076 Mol) in 100 ml trockenem Äther wurden Isobutylthiol (1,37 g, 0,0152 Mol) und Triäthylamin (1,54 g, 0,0152 Mol) in 50 ml trockenem Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden lang bei 20 °C gerührt, anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt, um Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(isobutylthio)phosphonomethyl)glycinat (2,2 g) in Form eines Öls zu gewinnen, $n_D^{22} = 1,4821$.

Beispiel 13:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 100 ml trockenem

Äther wurden p-Fluorothiophenol (2,56 g, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in 60 ml Äther gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde mit 3 %igem wässrigen Ammoniumhydroxid gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt. Das resultierende Öl wurde in Petroläther extrahiert. Der Petroläther wurde bei 50 °C unter Vakuum eingeengt und ergab Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(p-fluorothiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat (3,9 g) in Form eines Öls, $n_D^{22} = 1,5458$.

Analyse: Berechnet: C, 44,45; H, 3,34; N, 2,73; P, 6,03.

Gefunden: C, 44,65; H, 3,26; N, 2,82; P, 5,94.

Beispiel 14:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (4,95 g, 0,015 Mol) in 150 ml trockenem Äther wurde eine Lösung von 4-Brom-3-methylthiophenol (6,1 g, 0,03 Mol) und Triäthylamin (3,03 g, 0,03 Mol) in 75 ml Äther gegeben. Die resultierende Lösung wurde 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und ergab 5,0 g Öl, das auf Silicagel chromatographiert wurde, wobei zuerst mit Hexan zur Entfernung von Thiophenol und dann mit Methylenechlorid eluiert wurde, um 1,5 g reines Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(4-brom-3-methylthiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat in Form von Öl zu gewinnen, $n_D^{22} = 1,5918$.

Beispiel 15:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 150 ml trockenem Äther wurden Triäthylamin (1,92 g, 0,019 Mol) in 20 ml Äther und danach 2,5 -Dichlorthiophenol (3,4 g, 0,019 Mol) in 30 ml Äther gegeben. Die entstandene Lösung wurde vier Stunden lang

gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und der Rückstand wurde mit 200 ml heißem Petroläther extrahiert. Durch Einengen der Petrolätherlösung entstand ein Feststoff, der aus Methylcyclohexan zur Gewinnung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(2,5-dichlorthiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat (2,6 g) rekristallisiert wurde, Schmelzpunkt 77 bis 80 °C.

Analyse: Berechnet: C, 37,09; H, 2,46; N, 2,28; P, 5,03.

Gefunden: C, 37,10; H, 2,56; N, 2,24; P, 5,11.

Beispiel 16:

Zu einer Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorthiophosphonomethyl)glycinat (3,3 g, 0,01 Mol) in 100 ml trockenem Äther wurden Allylmercaptan (2,1 g, 70 %ig, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in 60 ml trockenem Äther gegeben. Die entstandene Lösung wurde 48 Stunden lang bei 20 °C gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Filtrat unter Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde auf Silicagel unter Eluierung mit Methylenchlorid chromatographiert, um 4,1 g reines Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(allylthio)phosphonomethyl)glycinat in Form eines Öls zu gewinnen, $n_D^{22} = 1,5101$.

Analyse: Berechnet: C, 38,52; H, 4,72; N, 3,46; P, 7,64.

Gefunden: C, 38,66; H, 4,70; N, 3,84; P, 7,33.

Beispiel 17:

Zu einer Lösung von Butyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorthiophosphonomethyl)glycinat (4,85 g, 0,0135 Mol) in 200 ml trockenem Äther wurden m-Thioanisol (3,8 g, 0,027 Mol) und Triäthylamin (2,74 g, 0,027 Mol) in 50 ml Äther gegeben. Das entstandene Gemisch wurde vier Stunden lang bei 20 °C gerührt, danach filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und ergab Butyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(m-methoxy-

thiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat (7,25 g) in Form eines viskosen Öls, $n_D^{22} = 1,5470$.

Analyse: Berechnet: C, 48,84; H, 4,81; N, 2,84; P, 5,48.

Gefunden: C, 48,87; H, 4,90; N, 2,61; P, 5,29.

Beispiel 18:

Zu einer Lösung von n-Butyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (7,2 g, 0,02 Mol) in 100 ml Äther wurde eine Lösung von Methanthiol (1,92 g, 0,04 Mol) und Triäthylamin (4,04 g, 0,04 Mol) in 50 ml Äther gegeben. Nach 16-stündigem Rühren bei 20 °C wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und ergab ein Öl, das mit Petroläther extrahiert wurde. Die Petrolätherextrakte wurden unter Vakuum eingeengt und ergaben n-Butyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiomethylphosphonomethyl)glycinat (7,25 g) in Form eines Öls, $n_D^{22} = 1,4898$.

Analyse: Berechnet: C, 34,64; H, 5,02; N, 3,67; P, 8,12.

Gefunden: C, 34,57; H, 5,11; N, 3,74; P, 8,33.

Beispiel 19:

Zu einer Lösung von β-Chloräthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (7,3 g, 0,02 Mol) in 200 ml Äther wurde eine Lösung von Isopropylthiol (3,05 g, 0,04 Mol) und Triäthylamin (4,04 g, 0,04 Mol) in 100 ml Äther gegeben. Das entstandene Gemisch wurde 96 Stunden lang bei 20 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt, und das resultierende Öl wurde mit heißem Petroläther extrahiert. Nach dem Einengen ergaben die Extrakte β-Chloräthyl-N-trifluoracetyl-N-(dithioisopropylphosphonomethyl)glycinat (7,25 g) als goldfarbenes Öl, $n_D^{22} = 1,4959$.

Analyse: Berechnet: C, 35,18; H, 5,00; N, 3,16; P, 6,98.

Gefunden: C, 35,31; H, 5,11; N, 3,06; P, 7,17.

Beispiel 20:

Zu einer Lösung von 2-Methoxyäthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (6,3 g, 0,0175 Mol) in 150 ml trockenem Äther wurde eine Lösung von o-Thiocresol (4,35 g, 0,035 Mol) und Triäthylamin (3,5 g, 0,035 Mol) in 50 ml trockenem Äther gegeben. Das entstandene Gemisch wurde 96 Stunden lang bei 20 °C gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und der Rückstand in 500 ml heißen Petroläther extrahiert. Nach dem Einengen ergaben die Extrakte ein Öl, das langsam fest wurde. Rekristallisation aus Heptan ergab 2-Methoxyäthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(o-thiocresyl)phosphonomethyl)glycinat als weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 64 bis 66,5 °C.

Analyse: Berechnet: C, 49,34; H, 4,71; N, 2,62; P, 5,78.

Gefunden: C, 49,46; H, 4,70; N, 2,72; P, 5,93.

Beispiel 21:

Zu einer Lösung von n-Decyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (6,0 g, 0,0136 Mol) in 150 ml trockenem Äther wurde eine Lösung von Methanthiol (1,3 g, 0,027 Mol) und Triäthylamin (2,7 g, 0,027 Mol) in 50 ml Äther gegeben. Das entstandene Gemisch wurde 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und ergab n-Decyl-N-trifluoracetyl-N-(dimethylthiophosphonomethyl)glycinat (6,0 g) in Form eines hellgelben Öls, $n_D^{22} = 1,4811$.

Analyse: Berechnet: C, 43,86; H, 6,71; N, 3,01; P, 6,65.

Gefunden: C, 43,81; H, 6,77; N, 3,08; P, 6,77.

Beispiel 22:

Zu einer Lösung von n-Hexyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (7,7 g, 0,02 Mol) in trockenem Äther (200 ml) wurde eine Lösung von Methanthiol (1,9 g, 0,04 Mol)

und Triäthylamin (4,0 g, 0,04 Mol) in 50 ml wasserfreiem Äther gegeben. Die entstandene Lösung wurde 3 Stunden lang bei 20 °C gerührt und danach filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen, anschließend unter Vakuum eingeengt und ergab n-Hexyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(methylthio)phosphonomethyl)glycinat in Form eines flüssigen gelben Öls, $n_D^{25} = 1,4844$.

Analyse: Berechnet: C, 38,14; H, 5,66; N, 3,42.

Gefunden: C, 37,89; H, 5,69; N, 3,42.

Beispiel 23:

Eine Lösung von Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (3,95 g, 0,012 Mol) in 150 ml Äther bei 0 °C wurde mit einer Lösung von p-Chlorthiophenol (3,46 g, 0,024 Mol) und Triäthylamin (2,4 g, 0,024 Mol) in 50 ml Äther behandelt. Nach 16-stündigem Rühren bei 25 °C wurde die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde mit 10 %igem wässrigen Natriumcarbonat gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und unter Vakuum eingeengt, um Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(p-chlorthiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat (4,5 g) in Form eines viskosen Öls zu gewinnen, $n_D^{22} = 1,5695$.

Analyse: Berechnet: C, 41,77; H, 3,14; N, 2,56.

Gefunden: C, 41,92; H, 3,33; N, 2,64.

Beispiel 24:

Zu einer Lösung von n-Decyl-N-trifluoracetyl-N-(dichlorphosphonomethyl)glycinat (4,42 g, 0,01 Mol) in 200 ml Äther wurde eine Lösung von m-Methylthiophenol (2,48 g, 0,02 Mol) und Triäthylamin (2,02 g, 0,02 Mol) in 50 ml Äther gegeben. Das entstandene Gemisch wurde 16 Stunden lang bei 20 °C gerührt, anschließend filtriert. Das Filtrat wurde unter Vakuum eingeengt und ergab ein Öl, das auf Silicagel (unter Eluierung mit Methylenchlorid) chromatographiert wurde und n-Decyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(methylthiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat als Öl ergab,

$n_D^{27} = 1,5267$.

Analyse: Berechnet: C, 55,58; H, 6,43; N, 2,23.

Gefunden: C, 55,15; H, 6,47; N, 2,37.

Beispiel 25:

Die Wirksamkeit der verschiedenen erfindungsgemäßen Verbindungen als Nachauflaufherbizid wird durch Tests im Gewächshaus in der folgenden Weise demonstriert. Eine gute Sorte Mutterboden wird in Aluminiumschalen mit Löchern im Boden gegeben und bis zu einer Tiefe von 0,95 bis 1,27 cm von der Schalenoberkante aus gemessen festgedrückt. Eine bestimmte Anzahl Samen der verschiedenen zweikeimblättrigen und einkeimblättrigen einjährigen Pflanzenspezies und/oder vegetative Fortpflanzungsorgane der perenierenden Pflanzenspezies werden auf das Erdreich gelegt und in dessen Oberfläche eingedrückt. Die Samen und/oder vegetativen Fortpflanzungsorgane werden mit Erde bedeckt und diese wird glatt gestrichen. Die Schalen werden danach auf einen Sandtisch im Gewächshaus gestellt und von unten bewässert nach Bedarf. Nachdem die Pflanzen das vorgesehene Alter erreicht haben (zwei bis drei Wochen), wird jede Schale außer den Kontrollschenen einzeln in eine Sprühkammer gebracht und mit Hilfe eines Zerstäubers, der mit einem Oberdruck von annähernd $1,46 \text{ kg/cm}^2$ arbeitet, besprührt. Der Zerstäuber enthält 6 ml einer Lösung oder Suspension der Chemikalie und einen Anteil eines Cyclohexanon-Emulgiermittelgemischs, so daß die Sprühlösung oder -suspension etwa 0,4 Masse% des Emulgiermittels enthält. In der Sprühlösung oder -suspension befindet sich eine ausreichende Menge der Prüfchemikalie, so daß Anwendungsraten erreicht werden, die den in den Tabellen aufgeführten entsprechen. Die Sprühlösung wird so vorbereitet, daß eine Aliquote von 1 Masse% Vorratslösung oder -suspension der Prüfchemikalie in einem organischen Lösungsmittel wie Aceton oder Tetrahydrofuran oder in Wasser verwendet wird. Als Emulgier-

mittel wird ein Gemisch aus 35 Masse% Butylamindodecylbenzolsulfonat und 65 Masse% eines Tallöl-Äthylenoxid-Kondensats mit etwa 11 Mol Äthylenoxid pro Mol Tallöl verwendet. Die Schalen werden wieder in das Gewächshaus zurückgebracht und wie vorher bewässert, und die an den Pflanzen im Vergleich zu der Kontrolle aufgetretenen Schäden werden nach etwa zwei und vier Wochen wie in den Tabellen unter WAT angegeben, beurteilt, und die Ergebnisse werden notiert. In einigen Fällen wird die Beurteilung nach vier Wochen wegge lassen.

Der in Tabelle I angewendete Index für die Nachauflauf-Herbizidwirksamkeit ist folgendermaßen:

<u>Pflanzenreaktion</u>	<u>Index</u>
0 bis 24 % Bekämpfung	0
25 bis 49 % Bekämpfung	1
50 bis 74 % Bekämpfung	2
75 bis 99 % Bekämpfung	3
100 % Bekämpfung	4

Die bei diesen Tests verwendeten Pflanzenspezies sind durch einen Buchstaben nach folgender Festlegung gekennzeichnet:

A - Ackerkratzdistel ⁺	K - Hühnerhirse
B - Spitzklette	L - Sojabohne
C - Wolliges Honiggras	M - Zuckerrübe
D - Purpurwinde	N - Weizen
E - Gemeiner Gänsefuß	O - Reis
F - Wasserpfeffer	P - Hirse
G - Yellow Nutsedge ⁺ (?)	Q - Wilder Buchweizen
H - Ackerquecke	R - Hanf ... (?)
I - Johnsongrass ⁺ (?)	S - Kolbenhirse Spp.
J - Dachtrespe	T - Bluthirse

⁺ Ermittelt mit Hilfe vegetativer Fortpflanzungsorgane.

Tabelle I

Verbindung von Bsp.-Nr.	WAT	kg/ha	Pflanzenspezies										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	A	11,2	1	2	1	2	3	3	1	2	2	2	4
1	4	5,6	2	3	2	3	3	2	2	2	2	3	3
2	4	11,2	3	4	4	4	4	4	2	3	3	3	4
2	4	5,6	4	3	4	4	4	3	2	2	3	3	3
3	4	11,2	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4
3	4	5,6	3	3	2	3	3	3	3	4	3	2	4
4	4	11,2	1	2	2	1	4	4	2	4	3	3	3
4	4	5,6	1	2	1	1	3	1	2	2	3	3	3
5	4	11,2	1	2	2	1	2	1	2	2	2	2	2
5	4	5,6	1	1	0	1	1	1	2	2	2	1	2
6	4	11,2	1	4	4	2	3	4	2	3	3	3	3
6	4	5,6	2	4	3	2	4	3	2	3	3	4	3
7	4	11,2	1	2	1	1	4	3	2	3	3	1	3
7	4	5,6	1	2	1	1	4	2	2	3	3	2	3
8	4	11,2	4	4	4	2	3	3	3	3	3	3	3
8	4	5,6	2	2	2	1	2	2	2	3	2	3	3
9	4	11,2	4	2	3	2	4	3	3	3	3	4	4
9	4	5,6	1	2	2	1	3	2	2	2	2	3	3
10	4	11,2	1	2	3	2	4	3	2	3	2	2	3
10	4	5,6	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	3
11	4	11,2	2	3	3	2	3	4	3	3	3	3	4
11	4	5,6	1	2	3	1	3	1	2	1	2	2	3
12	4	11,2	1	2	2	1	2	2	2	3	2	3	3
12	4	5,6	1	1	2	1	2	2	1	2	2	2	3
13	4	11,2	1	2	2	4	4	4	2	2	2	1	3
13	4	5,6	1	2	2	1	4	4	1	1	1	1	4
14	4	11,2	1	2	2	2	4	4	2	1	2	1	3
14	4	5,6	1	1	1	1	3	3	1	1	2	1	3
15	4	11,2	1	3	1	1	4	4	2	1	1	1	3
15	4	5,6	2	2	1	1	4	3	1	1	1	2	2
16	4	11,2	2	4	4	4	4	4	3	3	2	3	3
16	4	5,6	2	3	4	4	4	4	3	2	2	3	3
17	4	11,2	1	1	0	1	1	1	1	0	1	1	2

Tabelle I (Forts.)

Verbindung von Bsp.-Nr.	WAT	kg/ha	Pflanzenspezies										
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
18	4	11,2	2	2	2	2	3	1	2	2	3	4	3
18	4	5,6	4	1	1	2	-	1	1	1	3	3	2
19	4	11,2	3	3	2	2	4	1	2	3	3	2	3
19	4	5,6	2	2	2	2	2	1	2	2	3	2	3
20	4	11,2	1	2	1	1	0	0	1	1	0	1	1
21	4	11,2	1	2	1	1	0	0	1	0	2	1	2
22	4	11,2	2	2	2	1	3	4	2	3	3	4	3
22	4	5,6	0	2	1	2	3	4	1	4	3	3	3
23	4	11,2	2	3	3	2	3	3	1	2	2	3	4
23	4	5,6	1	-	2	3	3	3	1	2	3	1	4
24	4	56,0	1	2	0	2	2	1	1	1	1	1	1

Table II

Verbindung von Beispiel-Nr.	WAT	kg/ha	Pflanzenspezies											
			P	B	Q	D	R	E	F	G	J	S	K	T
1	5,6	1,12	3	2	2	2	2	2	3	4	3	4	3	3
1	4	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	4	2
2	4	1,12	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
2	4	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	4	2
3	4	4	1,12	2	3	2	2	2	3	3	3	3	3	3
3	4	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3
4	6	1,12	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
4	6	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3
6	6	1,12	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
6	6	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3
7	6	0,28	1	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3
7	7	1,12	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
8	7	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3
8	8	1,12	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
9	8	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3
9	9	1,12	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
10	9	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3
10	10	1,12	2	3	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3
11	10	5,6	3	2	1	1	1	1	2	3	3	3	3	3

Tabelle II (Forts.)

Verbindung von Beispiel-Nr.	WAT	kg/ha	L	M	N	O	P	B	Q	D	R	E	F	C	J	S	K	T
11	4	1,12	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	3	2	3	
11	4	0,28	1	1	0	0	1	1	1	1	0	1	2	2	1	2	3	
12	4	5,6	2	4	3	2	2	1	1	1	4	3	4	4	3	4	4	
12	4	1,12	1	1	1	0	1	1	1	1	4	2	2	2	2	3	3	
13	4	5,6	3	3	3	2	2	2	2	4	4	3	3	4	4	4	4	
13	4	1,12	1	3	3	1	2	2	2	4	4	3	1	2	2	2	3	
13	4	0,28	1	1	1	0	1	0	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
14	4	5,6	2	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
14	4	1,12	1	1	1	0	1	0	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
14	4	0,28	1	1	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	4	
14	4	5,6	2	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
15	4	1,12	1	1	1	0	1	0	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
15	4	0,28	1	1	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	4	
15	4	5,6	2	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
16	4	1,12	1	1	1	0	1	0	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
16	4	0,28	1	1	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	4	
16	4	5,6	2	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
18	4	1,12	1	1	1	0	1	0	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
18	4	0,28	1	1	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	4	
18	4	5,6	2	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
19	4	1,12	1	1	1	0	1	0	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
19	4	0,28	1	1	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	4	
19	4	5,6	2	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
22	4	1,12	1	1	1	0	1	0	1	1	4	4	3	3	4	3	3	
23	4	0,28	1	1	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	4	
23	4	5,6	2	1	4	2	3	2	1	1	4	4	3	3	4	3	3	

Beispiel 26:

Die Wirksamkeit verschiedener erfundungsgemäßer Verbindungen als Vorauflaufherbizid wird folgendermaßen demonstriert. Eine gute Sorte Mutterboden wird in Aluminiumschalen gegeben und bis zu einer Tiefe von 0,95 bis 1,27 cm von der Schalenoberkante aus gemessen festgedrückt. Eine bestimmte Anzahl Samen oder vegetative Fortpflanzungsorgane jeder einzelnen Pflanzenspezies wird eben auf das Erdreich in jeder Schale gelegt und dann eingedrückt. Wie im vorigen Beispiel hergestellte Herbizidzusammensetzungen werden durch Vermischen mit der obersten Bodenschicht oder Einarbeiten in diese aufgebracht.

Bei dieser Methode wird die zum Bedecken der Samen oder Fortpflanzungsorgane benötigte Erde abgewogene und mit einer Herbizidzusammensetzung, die eine bekannte Menge Wirkstoff (erfindungsgemäße Verbindung) enthält, vermischt. Die Schalen werden dann mit dem Gemisch gefüllt und dieses wird glatt gestrichen. Die Bewässerung erfolgt so, daß die in den Schalen befindliche Erde Feuchtigkeit durch die in den Schalenböden vorhandenen Öffnungen absorbieren kann. Die die Samen und Fortpflanzungsorgane enthaltenden Schalen werden auf einen feuchten Sandtisch gestellt und etwa zwei Wochen lang unter normalen Bedingungen von Sonnenbestrahlung und Bewässerung gehalten. Nach Ablauf dieses Zeitraums wird die Anzahl aufgelaufener Pflanzen jeder Spezies notiert und mit der unbehandelten Kontrolle verglichen. Die Werte sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Der unten angewendete Vorauflaufherbizid-Wirksamkeitsindex basiert auf der durchschnittlichen prozentualen Bekämpfung jeder Spezies wie folgt:

<u>Bekämpfung, %</u>	<u>Index</u>
0 bis 24 % Bekämpfung	0
25 bis 49 % Bekämpfung	1
50 bis 74 % Bekämpfung	2
75 bis 100 % Bekämpfung	3

Die Pflanzenspezies sind in der Tabelle durch die gleichen Kodebuchstaben gekennzeichnet, wie sie im vorhergehenden Beispiel verwendet wurden.

Tabelle III

Verbin- dung von Bsp.-Nr.	WAT	kg/ha	Pflanzenspezies											
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
2	2	11,2	3	0	0	0	0	0	0	2	1	1	0	
3	4	11,2	3	0	0	1	2	0	1	2	1	0	0	
4	2	11,2	3	0	0	0	0	1	0	2	0	1	1	
5	2	11,2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
6	2	11,2	3	0	0	0	1	0	1	3	0	0	0	
7	2	11,2	3	0	0	0	1	0	3	3	2	0	0	
8	2	11,2	3	0	0	0	3	0	2	2	0	0	0	
9	2	11,2	3	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	
10	2	11,2	3	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	
11	4	11,2	2	0	1	0	0	0	0	0	0	2	0	
12	4	11,2	3	0	0	0	3	0	0	2	0	1	0	
13	4	11,2	3	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	
14	2	11,2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
15	2	11,2	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	
16	2	11,2	3	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	
17	2	11,2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
18	4	11,2	3	1	0	2	3	1	3	3	1	3	2	
19	4	11,2	3	0	1	0	3	0	2	0	0	1	0	
22	2	11,2	3	0	0	-	3	0	0	0	1	0	1	

Aus den in den Tabellen I und II aufgeführten Testergebnissen geht hervor, daß die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen als Nachauflaufherbizid in den meisten Fällen allgemeiner Natur ist. In einigen Spezialfällen zeigt sich jedoch eine gewisse Selektivität. Man sollte in diesem Zusammenhang beachten, daß es sich bei jeder einzelnen, für die obigen Tests gewählten Spezies um einen Vertreter einer anerkannten Familie von Pflanzenspezies handelt. Aus Tabelle III ist zu sehen, daß Vorauflauf-Herbizidaktivität eine ge-

Wisse Selektivität zeigte.

Die erfindungsgemäßen Herbizidzusammensetzungen, einschließlich der Konzentrate, die vor der Anwendung für die Pflanzen verdünnt werden müssen, enthalten 5 bis 95 Masseteile zumindest einer erfindungsgemäßen Verbindung und 5 bis 95 Masseteile eines Zusatzstoffes in flüssiger oder fester Form, beispielsweise etwa 0,25 bis 25 Masseteile Netzmittel, etwa 0,25 bis 25 Masseteile Dispergiermittel und etwa 4,5 bis etwa 94,5 Masseteile inertes flüssiges Streckmittel, z. B. Wasser, Aceton, Tetrahydrofuran, wobei alle Teile als Masseteile der gesamten Zusammensetzung angegeben sind. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten vorzugsweise 5 bis 75 Masseteile mindestens einer erfindungsgemäßen Verbindung zusammen mit den Zusatzstoffen. Wo es erwünscht ist, können etwa 0,1 bis 2,0 Masseteile des inerten flüssigen Streckmittels durch ein Korrosionsschutzmittel oder ein Antischaummittel oder beide ersetzt werden. Die Zusammensetzungen werden durch Vermischen des Wirkstoffes mit einem Zusatzmittel, einschließlich Verdünnungs-, Streck-, Träger- und Konditioniermittel hergestellt, um Zusammensetzungen in Form von feinverteilten körnigen Feststoffen, Pellets, Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen zu gewinnen. Der Wirkstoff kann also mit einem Zusatzstoff wie einem feinverteilten Feststoff, einer Flüssigkeit organischen Ursprungs, Wasser, einem Netzmittel, einem Dispergiermittel, einem Emulgiermittel oder jeder beliebigen Kombination derselben verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Zusammensetzungen, vor allem Flüssigkeiten und lösliche Pulver, enthalten als Konditioniermittel vorzugsweise ein oder zwei oberflächenaktive Mittel in solchen Mengen, daß sich eine bestimmte Zusammensetzung leicht in Wasser oder einem Öl dispergieren läßt. Durch das Einmischen eines oberflächenaktiven Mittels in die Zusammensetzungen wird deren Wirksamkeit ganz erheblich verstärkt. Unter der Bezeichnung "oberflächenaktives Mittel" sind hier auch Netzmittel, Dispergiermittel, Suspendiermit-

tel und Emulgiermittel zu verstehen. Anionische, kationische und nichtionische Mittel können mit dem gleichen Erfolg verwendet werden.

Bevorzugte Netzmittel sind Alkylbenzol und Alkylnaphthalinsulfonate, sulfatierte Fettalkohole, Amine oder Säureamide, langkettige Ester von Natriumisothionat, Ester von Natriumsulfosuccinat, sulfatierte oder sulfonierte Fettsäureester, Petrosulfonate, sulfonierte pflanzliche Öle, Polyoxyäthylenderivate von Phenolen und Alkylphenolen (vor allem Isooctylphenol und Nonylphenol) und Polyoxyäthylenderivate der einwertigen höheren Fettsäureester von Hexitolanhydriden (z. B. Sorbitan). Bevorzugte Dispergiermittel sind Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Natriumlignin, Sulfonate, Polymeralkylnaphthalinsulfonate, Natriumnaphthalinsulfonat, Polymethylenbisnaphthalinsulfonat und Natrium-N-methyl-N-(langkettige Säure)taurate.

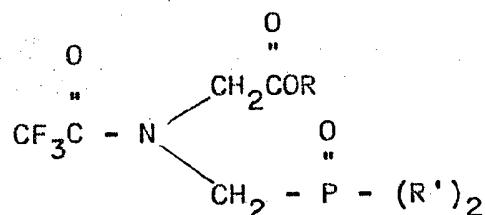
Wenn im Sinne der Erfindung gearbeitet wird, werden wirksame Mengen der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen auf die Pflanzen oder den die Pflanzen enthaltenden Boden aufgebracht oder in wässrige Medien in einer beliebigen Weise eingemischt. Das Aufbringen von flüssigen und feinverteilten festen Zusammensetzungen auf die Pflanzen oder den Boden kann mit Hilfe herkömmlicher Verfahren, z. B. mit Pulverzerstäubern, Feldspritzrohren und Handsprühgeräten oder Spritzzerstäubern erfolgen. Die Zusammensetzungen können auch von Flugzeugen aus als Staub oder Spray aufgebracht werden, da sie auch in geringen Mengen wirksam sind. Das Aufbringen von Herbizidzusammensetzungen auf Wasserpflanzen erfolgt im allgemeinen dadurch, daß die Zusammensetzungen dem wässrigen Medium in dem Bereich, in dem die Bekämpfung der Wasserpflanzen beabsichtigt ist, zugesetzt werden. Die Anwendung einer wirksamen Menge der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Zusammensetzungen auf die Pflanze ist für die praktische Durchführung der Erfindung wichtig und kritisch. Die genaue Menge des vorgesehenen Wirkstoffes ist von

der in der Pflanze beabsichtigten Reaktion sowie von solchen anderen Faktoren wie Pflanzenspezies und deren Entwicklungsstadium, sowie von der Niederschlagsmenge und dem verwendeten spezifischen Glycin abhängig. Bei der Behandlung des Blattwerkes zur Regulierung des vegetativen Wachstums werden die Wirkstoffe in Mengen zwischen etwa 0,112 und etwa 22,4 oder mehr kg pro Hektar angewendet. Bei Vorauflaufbehandlungen kann die Anwendungsmenge von etwa 0,56 bis etwa 22,4 oder mehr kg/ha betragen. Bei Anwendungen für die Bekämpfung von Wasserpflanzen werden die Wirkstoffe in Mengen von etwa 0,01 Teilen pro Million bis etwa 1000 ppm in bezug auf das wässrige Medium angewendet. Eine wirksame Menge für phytotoxische oder Herbizidbekämpfung ist die Menge, die zur Gesamt- oder selektiven Bekämpfung erforderlich ist, d. h. eine phytotoxische oder herbizide Menge. Es wird angenommen, daß ein Fachmann aufgrund dieser Spezifikation und der Beispiele leicht die annähernde Anwendungsmenge bestimmen kann.

Wenn auch die Erfindung anhand spezifischer Modifikationen beschrieben wurde, so sind doch ihre Einzelheiten nicht als Beschränkungen anzusehen, da klar sein dürfte, daß verschiedene Äquivalente, Veränderungen und Modifikationen ohne Abweichung vom Inhalt und Geltungsbereich möglich sind, und es ist selbstverständlich, daß derartige äquivalente Ausführungsformen hier einbezogen sein sollen.

Erfindungsanspruch

1. Herbizide Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie einen inerten Zusatzstoff und eine Verbindung der Formel:



enthält, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Chlor-niedere-Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Chlorgruppen, eine niedere Alkoxy-niedere Alkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxyalkoxyalkylgruppe mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen ist und R' ein Glied aus der Gruppe ist, die niederes Alkylthio, niederes Alkenylthio, Benzylthio, Phenylthio oder substituiertes Phenylthio, worin die Phenylgruppe 1 bis 2 aus der Halogen, niederes Alkyl und niederes Alkoxy umfassenden Gruppe ausgewählte Substituenten enthält.

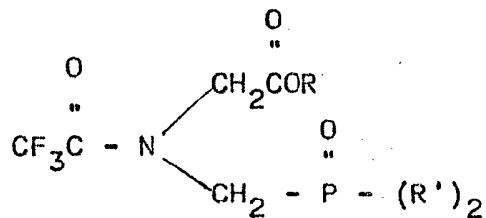
2. Herbizidzusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R' eine niedere Alkylthio-, niedere Alkenylthio- oder Benzylthiogruppe ist.

3. Herbizidzusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß R' eine Phenylthio- oder substituierte Phenylthiogruppe ist.

4. Herbizidzusammensetzung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der Verbindung um Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiomethylphosphonomethyl)glycinat, Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(di-n-propylthio)phosphonomethyl)glycinat,

Aethyl-N-trifluoracetyl-N-)bis(allylthio)phosphonomethyl)glycinat, Aethyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat oder Aethyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(2,5-dichlorothiophenoxy)phosphonomethyl)glycinat handelt.

5. Herbizides Verfahren, gekennzeichnet durch das Zusammenbringen einer Pflanze oder des Kulturmediums der Pflanze mit einer als Herbizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel:



worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, eine Chlor-niedere Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 3 Chlorgruppen, eine niedere Alkoxy-niedere Alkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxy-alkoxyalkylgruppe mit 5 bis 9 Kohlenstoffatomen ist und R' ein Glied der niederes Alkylthio, niederes Alkenylthio, Benzylthio, Phenylthio oder substituiertes Phenylthio, worin die Phenylgruppe 1 bis 2 aus der Halogen, niederes Alkyl und niederes Alkoxy umfassenden Gruppe ausgewählte Substituenten enthält, umfassenden Gruppe ist.

6. Herbizides Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß R' eine niedere Alkylthio-, niedere Alkenylthio- oder Benzylthiogruppe ist.

7. Herbizides Verfahren nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß R' Phenylthio oder eine substituierte Phenylthiogruppe ist.

8. Herbizides Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß es sich bei der Verbindung um Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiomethyl)phosphonomethylglycinat, Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(di-n-propylthiophosphonomethyl)glycinat, Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(allylthio)phosphonomethyl)glycinat, Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(dithiophenoxy)phosphonomethylglycinat oder Äthyl-N-trifluoracetyl-N-(bis(2,5-dichlorthiophenoxy)phosphonomethylglycinat handelt.