



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 026 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) A 01 N 33/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD A 01 N / 333 168 7	(22)	02.10.89	(44)	26.03.92
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Institut für Pflanzenschutzforschung Kleinmachnow der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften, Stahnsdorfer Damm 81, O - 1532 Kleinmachnow, DE
(72)	Schmidt, Annette, Dr. Dipl.-Fachlehrer; Tietz, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Bergmann, Harry, Dr. sc. Biol.; Zanke, Dieter, Dr. sc. Dipl.-Chem.; Lyr, Horst, Prof. Dr. sc. Biol., DE
(73)	Biologische Zentralanstalt Berlin, Stahnsdorfer Damm 81, O - 1532 Kleinmachnow; Deutsche Hydrierwerke Rodleben GmbH, O - 4530 Roßlau, DE

(54) **Herbizide Mittel**

(55) Pflanzenschutzmittel; Herbizid; 1-Alkylamino-3-alkoxypropanole

(57) Die Erfindung betrifft neue herbizide Mittel und deren Anwendung im Pflanzenschutz. Die zugrunde liegende Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Wirkstoffe 1-Alkylamino-3-isopropoxypropan-2-ole der Formel I oder deren Salze allein oder im Gemisch als Wirkstoffe zum Einsatz kommen.



Erfindungsansprüche:

1. Herbizide Mittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Wirkstoffe 1-Alkylamino-3-isopropoxypropan-2-ole der allgemeinen Formel I,



in welcher

R für einen geradkettigen Alkylrest mit 7 bis 12 C-Atomen steht, oder deren Salze, allein oder im Gemisch, neben gebräuchlichen Hilfs- und Trägerstoffen enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie ein Wirkstoffgemisch, bestehend aus 7% 1-Heptylamino-3-isopropoxypropan-2-ol, 13% 1-Octylamino-3-isopropoxypropan-2-ol, 19% 1-Nonylamino-3-isopropoxypropan-2-ol, 45% 1-Decylamino-3-isopropoxypropan-2-ol, 9% Undecylamino-3-isopropoxypropan-2-ol und 7% Dodecylamino-3-isopropoxypropan-2-ol enthalten.
3. Verwendung von herbiziden Mitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie zur Bekämpfung von Unkräutern in Nachauflaufverfahren zum Einsatz kommen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft 1-Alkylamino-3-alkoxypropanole sowie deren Gemische und ihre Anwendung im Pflanzenschutz.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß 1-Alkylamino-3-isopropoxypropan-2-ole β -Rezeptorenblocker sind (G. LECLERC, J. Med. Chem. 1980, S. 620-624). Ferner werden 1-Alkylamino-3-alkoxypropan-2-ole in der DE-OS 3427 241 und DE-OS 3326 749 als Aktivsubstanzen von Arzneimitteln vorgeschlagen.

Über die Eignung der Verbindungsklasse als Wirkstoffe herbizider Mittel ist bisher nichts bekannt geworden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den Stand der Technik durch neue herbizide Wirkstoffe mit guten Gebrauchseigenschaften zu bereichern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue kostengünstige herbizide Wirkstoffe mit breitem Anwendungsgebiet zu erschließen. Es wurde nun gefunden, daß 1-Alkylamino-3-isopropoxypropan-2-ole der allgemeinen Formel I,



in welcher

R für einen geradkettigen Alkylrest mit 7 bis 12 C-Atomen steht oder deren Salze, allein oder im Gemisch über sehr gute herbizide Eigenschaften und eine sikkierende Wirkung verfügen und sich hervorragend als Wirkstoffe von herbiziden Mitteln eignen.

Weiterhin wurde gefunden, daß ein Gemisch, bestehend aus

7% 1-Heptylamino-3-isopropoxypropan-2-ol

13% 1-Octylamino-3-isopropoxypropan-2-ol

19% 1-Nonylamino-3-isopropoxypropan-2-ol

45% 1-Decylamino-3-isopropoxypropan-2-ol,

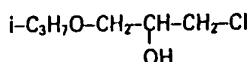
9% Undecylamino-3-isopropoxypropan-2-ol

7% Dodecylamino-3-isopropoxypropan-2-ol

über eine besonders gute Aktivität verfügt und eine bevorzugte Ausführungsform darstellt.

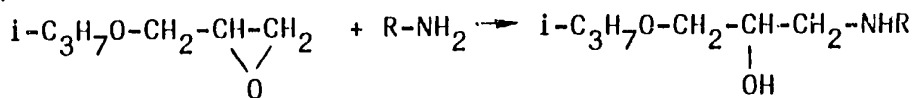
Die Verbindungen der Formel I lassen sich auf an sich bekannte Weise darstellen.

Durch Umsetzung von iso-Propanol mit Epichlorhydrin unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, wie z. B. Zinntetrachlorid oder Bortrifluorid, erhält man Chlorhydrinether der Formel II.



(II)

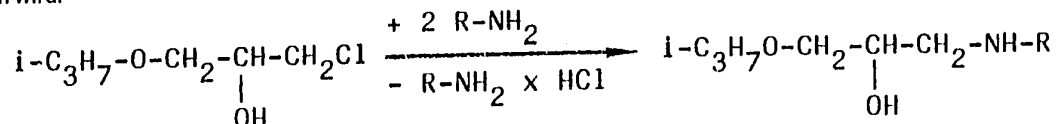
Ihre Dehydrohalogenierung führt zu Epoxyethern (III), die mit den entsprechenden Alkylaminen zu Verbindungen der Formel I reagieren.



(III)

(I)

Die Chlorhydrinether können auch direkt mit den Alkylaminen umgesetzt werden, wobei 1 Mol des Amins als Hydrochlorid gebunden wird.



(II)

(I)

Die Verbindungen der Formel I sind in Tabelle 1 näher charakterisiert.

Tabelle 1: 1-Alkylamino-3-isopropoxypropan-2-ole

Verbindung Nr.	R	Kp (°C/mm Hg)	Rf ¹	$\sqrt{CO^2}$ (cm ⁻¹)	Dipolmoment ³ (D)
1	n-C ₇ H ₁₅	104/0,4	0,363	1778	2,85
2	n-C ₈ H ₁₇	119-120/0,5	0,367	1778	2,74
3	n-C ₉ H ₁₉	137-140/0,5	0,371	1779	2,66
4	n-C ₁₀ H ₂₁	152-156/0,9	0,367	1779	2,71
5	n-C ₁₁ H ₂₃	161/0,6	0,367	1780	-
6	n-C ₁₂ H ₂₅	148-150/0,1	0,375	1779	-

1 Laufrmittel: Ethanol/Essigsäure 50:1

2 in CCl₄

3 in Dioxan, ±0,05 D

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel weisen eine starke phytotoxische Wirksamkeit und eine breite Wirkung zur Abtötung von Pflanzen oder Pflanzenteilen auf. Für die praktische Anwendung ist die keinesfalls vorhersehbare Tatsache von außerordentlicher Bedeutung, daß sich sowohl breitblättrige Unkräuter wie *Sinapis spez.*, *Chenopodium album*, *Stellaria media* und *Galium aparine*, als auch wichtige Ungräser wie *Apera spica-venti* und *Echinochloa crusgalli* sicher bekämpfen lassen. Die erfindungsgemäßen Mittel können vorteilhaft als Herbizid im Nachauflaufverfahren oder während des Auflaufens der Kulturpflanzen zur Anwendung kommen, wobei sie besonders für den Einsatz in Kartoffeln, Obst und Maisanbau geeignet sind, ohne damit jedoch das Anwendungsgebiet einzuschränken.

Bei Bedarf können die erfindungsgemäßen Mittel weiterhin zur Sikkation von Kartoffelkraut, Körnerleguminosen, Raps und Samenträgerbeständen dienen und auch als Totalherbizid auf Ödland ausgebracht werden.

Die Aufwandmengen schwanken je nach Art des gewünschten Effektes, der Beschaffenheit der Unkräuter, der Zeit der Anwendung, der klimatischen Bedingungen sowie der Bodenbeschaffenheit. Die aufzuwendende Menge liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 kg Wirkstoff/ha, vorzugsweise zwischen 0,2 und 6 kg Wirkstoff/ha.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in die üblichen Formulierungen, wie Lösungen, Emulsionskonzentrate, Mikroemulsionen, Suspensionen, Spritzpulver, Granulate, Mikrokapseln usw. überführt werden. Dazu werden sie in bekannter Weise mit gebräuchlichen Streckmitteln, wie flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, gelöst bzw. dispergiert oder gemeinsam vermahlen oder nach anderen bekannten Verfahren formuliert. Der Wirkstoffgehalt der erfindungsgemäßen Mittel beträgt je nach Verwendungszweck 1-95 Ma.-%, vorzugsweise 10-90 Ma.-%.

Die Applikation erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Vernebeln oder Sträuen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Erweiterung der Einsatzbreite und Pflanzenpflege mit anderen bekannten Herbiziden, Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Wachstumsregulatoren und Düngemitteln gemischt und gemeinsam ausgebracht werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorteilhaften Eigenschaften und die gute herbizide und sikkative Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

1-n-Decylamino-3-isopropoxypropan-2-ol

Zu einem Gemisch aus 69 g (1,15 mol) i-Propanol und 0,4 g Zinn-tetrachlorid werden bei Siedetemperatur des Alkohols 20 g (0,22 mol) Epichlorhydrin innerhalb 1 h zugegeben, eine weitere Stunde unter Rückfluß gerührt und anschließend im Vakuum fraktioniert. Man erhält 28,2 g (0,18 mol) 1-Chlor-3-isopropoxypropan-2-ol. $K_{p_{20}}$ 90,5–91°C.

Zur Darstellung der Epoxyverbindung werden 15,2 g (0,1 mol) des Chlorhydrinethers innerhalb von 30 min unter Rühren zu einer Suspension von 11 g gepulvertem Kaliumhydroxid in 20 ml Methylenchlorid getropft und 30 min unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen werden die anorganischen Salze abfiltriert und das Methylenchlorid abgezogen. Die Destillation des Rückstandes liefert 9,7 g (0,08 mol) 1,2-Epoxy-3-isopropoxypropan vom $K_{p_{16}}$ 49–50°C.

Zu einer Lösung von 87 g (0,55 mol) n-Decylamin in 60 ml Ethanol werden bei 50°C 23 g (0,2 mol) 1,2-Epoxy-3-isopropoxypropan innerhalb von 2 h unter Rühren zugetropft. Nach weiteren 2 h Rühren wird die Lösung eingedampft und im Vakuum unter Stickstoff rektifiziert. Bei $K_{p_{0,9}}$ 152–153°C gehen 18,1 g (0,07 mol) 1-n-Decylamino-3-isopropoxypropan-2-ol über.

Beispiel 2

Zusammensetzung eines 50%igen Emulsionskonzentrates

50 Ma.-% Verbindung Nr. 1

7,5 Ma.-% Ca-Salz der Dodecylbenzensäure

7,5 Ma.-% Anlagerungsprodukt von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl

35 Ma.-% Xylen

Beispiel 3

Phytotoxische Wirkung an *Vicia faba*

Die Untersuchungen wurden mit isolierten Blattpaaren von *Vicia faba* (Sorte: Fribo) in Klimäräumen (20°C, 16 h Zusatzbeleuchtung 6000 lux) durchgeführt. Durch das Auftragen der Mittel (als 50 EC) auf das rechte Fiederblatt werden sowohl Kontaktwirkungen erfaßt, als auch systemische Effekte belegt. Nach 7 Tagen erfolgte die Bonitur des Wirkungsgrades in % Schädigung des behandelten und unbehandelten Blattes im Vergleich zur Kontrolle.

Verbindung Nr.	Konzentration (% AS)	Abtötung (%)	
		a	b
1	0,5	16	93
	1,0	58	92
2	0,5	2	74
	1,0	88	100
3	0,5	2	36
	1,0	40	96
4	0,5	2	20
	1,0	4	90
G	0,5	30	80
	1,0	50	95

a – linkes Blatt; b – rechtes Blatt; G – Gemisch aus 7% Verb. 1, 13% Verb. 2, 19% Verb. 3, 45% Verb. 4, 9% Verb. 5 und 7% Verb. 6

Beispiel 4

Herbizide Wirkung

7 Unkrautarten wurden in Plasteschalen in reihenförmiger Anordnung in einem Klimaraum bei 20°C und 12stündigem Wechsel von Licht und Dunkelheit angezogen. Als Substrat diente Industriekomposterde mit NPK-Düngerzusatz, 70% Torf und 30% Seeschlamm enthaltend. Die Applikation der Wirkstoffe (50 EC) erfolgte durch Besprühen nach dem Auflaufen der Pflanzen in nachfolgend angegebenen Wuchsstadien:

Sinapis spez.	4 Blattstadium
Chenopodium album	4 Blattstadium
Stellaria media	6–8 Blattstadium
Galium aparine	3 Wirtel
Tripleurospermum spez.	4 Blattstadium
Apera spica-venti	3–4 Blattstadium
Echinochloa crusgalli	3 Blattstadium

Die Bonitur der Schädigung in % erfolgte nach 14tägiger Mitteleinwirkung.

Verbindung Nr.	Konzentration (% AS)	Sinapis spez.	Schädigung (%)					Echino- chloa crusgalli
			Cheno- podium album	Stell. media	Galium aparine	Tripl. spez.	Apera- spica- venti	
4	0,1	50	80	95	60	50	50	15
	0,5	90	100	100	75	60	60	60
G	0,1	100	90	60	80	60	80	80
	0,5	100	100	95	90	85	95	85

G – Gemisch aus 7% Verb. 1, 13% Verb. 2, 19% Verb. 3, 45% Verb. 4, 9% Verb. 5 und 7% Verb. 6

Beispiel 5

Sikkative Wirkung

Kartoffel- (*Solanum tuberosum*, Sorte Adretta) und Ackerbohnenpflanzen (*Vicia faba*, Sorte Tinova) wurden im Gewächshaus unter Zusatzbeleuchtung in Plastetöpfen angezogen. Als Substrat diente Industriekompsterde mit NPK Düngersatz, 70% Torf und 30% Seeschlamm enthaltend. Die Applikation der Wirkstoffe (50 EC) erfolgte durch Besprühen von jeweils 4 Pflanzen im gleichen Entwicklungsstadium pro Variante.

10 Tage nach der Wirkstoffapplikation wurde die sikkative Wirkung hinsichtlich abgestorbener Pflanzenteile in %, getrennt nach Blatt- und Stengelwirkung bonitiert.

Verbindung Nr.	Aufwandmenge (kg AS/ha)	sikkative Wirkung an Kartoffel (%)	
		Blatt	Stengel
2	6	100	40
3	6	100	50
4	6	100	70
G	6	100	80

Verbindung Nr.	Aufwandmenge (kg AS/ha)	sikkative Wirkung an Ackerbohnen (%)	
		Blatt	Stengel
1	4	95	35
2	4	95	40
3	4	80	60
4	4	100	100
G	4	100	70

G – Gemisch aus 7% Verb. 1, 13% Verb. 2, 19% Verb. 3, 45% Verb. 4, 9% Verb. 5 und 7% Verb. 6