



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 398 074 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 9082/85 US85/01786

(51) Int.Cl.⁵ : **C07C 323/47**
A01N 35/10

(22) Anmeldetag: 19. 9.1985

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 1.1994

(45) Ausgabetag: 26. 9.1994

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS3146309 DE-AS2822304 EP-OS 99534 US-PS4440566

(73) Patentinhaber:

CHEVRON RESEARCH COMPANY
94120 SAN FRANCISCO (US).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES NEUEN 2-(1-(3-TRANSCHLORALLYOXYAMINO)-PROPYLIDEN)-5-(2-ETHYLTHIOPROPYL)-CYCLOHEXAN-1,3-DIONS

(57) 2-(1-(3-Chlorallyloxyamino)-propyliden)-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion wird durch Umsetzung von 3-trans-Chlorallyloxyamin mit der entsprechenden Carbonylverbindung erhalten; diese Verbindung und Salze davon zeigen Phytotoxizität vor und nach dem Sprießen und sind nützlich als selektive Herbizide gegen Gräser.

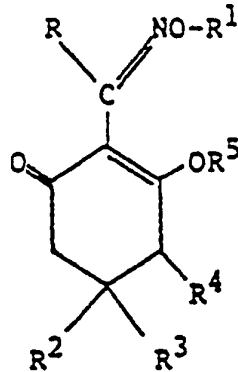
AT 398 074 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung des neuen trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)-propylen]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dions und dessen Salze, welche als Herbizid verwendbar ist.
In der eigenen US-PS 4,440,566, ausgestellt am 3. April 1984, sind Verbindungen mit der Formel

5

10

15



20 geoffenbart, worin R am meisten bevorzugt Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, am meisten bevorzugt Ethyl oder Propyl, ist; R¹ am meisten bevorzugt 3-trans-Chlorallyl oder 4-Chlorbenzyl ist; R² oder R³ vorzugsweise je Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen sind oder eines von R² oder R³ Wasserstoff ist und das andere Alkylthioalkyl mit 2 bis 8 C-Atomen ist, am meisten bevorzugt R² und R³ je Methyl sind oder eines von R² oder R³ Wasserstoff und das andere 2-Ethylthiopropyl ist und R⁴ und R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1-3C-
25 Atomen steht.

Obiges Patent lehrt auch, daß diese Verbindungen herbizide Aktivität gegen Gräser zeigen und zuverlässig sind mit Bezug auf breitblättrige Pflanzen.

Zusammenfassung der Erfindung:

30

Es wurde nun gefunden, daß eine der Verbindungen (d.h. siehe die tieferstehende Formel I, worin R Ethyl ist), umfaßt durch die US-PS 4,440,566, überraschenderweise erhöhte herbizide Aktivität im Vergleich zu anderen zeigt, einschließlich ihres Homologen, worin R gleich Propyl ist. Dies ist besonders überraschend, da ein solches Homologes, worin R gleich ist Propyl, ein sehr gutes Herbizid ist.

35

So wie die vorliegende Verbindung Aktivität vor dem Sprießen zeigt, zeigt sie hervorragende herbizide Aktivität nach dem Sprießen gegen Hundszahngras, Fuchsschwanzgras, Fingergras, wildwachsenden Mais, wildwachsendes Sorghum, Hühnerhirse, breitblättriges Signalgras, Gänsegras, roten Reis, sprangletop, Sämlings-Johnsongras und Stecklings-Johnsongras.

40

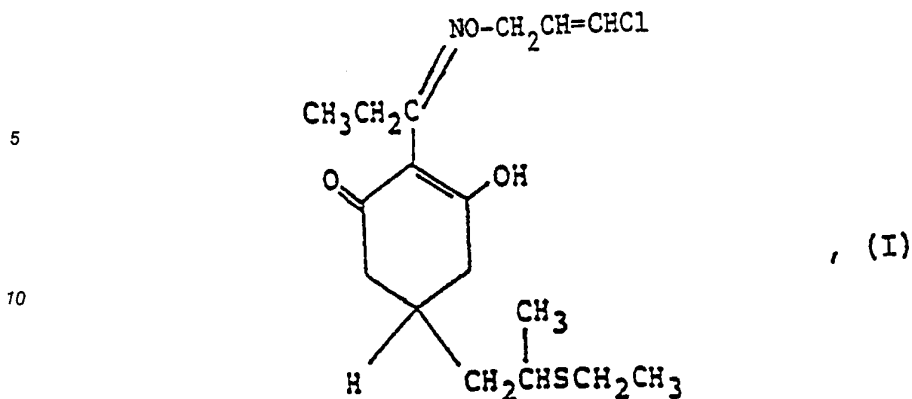
Die Verbindung der Formel I zeigt hervorragende Phytotoxizität gegen Gräser bei selbst sehr geringen Anwendungsmengen und kann mit Sicherheit auf breitblättrige Pflanzen in solchen Mengen angewendet werden. So ist die vorliegende Erfindung besonders nützlich für das Steuern von grasartigen Unkräutern in breitblättrigen Pflanzen und ist besonders nützlich zum Steuern von grasartigen Unkräutern in Sojabohnenpflanzen.

Die neue Verbindung kann dargestellt werden durch die folgende Formel:

45

50

55



20 worin die 3-Chlorallylgruppe trans-Konfiguration aufweist.

Die Formel I soll auch die entsprechenden Säureadditionssalze umfassen.

Wie leicht zu erkennen ist, bestehen Verbindungen von der Natur der Formel I als Tautomere. Die Verbindungen haben auch zwei asymmetrische C-Atome und können auch als optische Isomere vorkommen. Die obige Formel soll die entsprechenden tautomeren Formen, sowie die einzelnen optischen Isomeren, wie auch Gemische davon umfassen.

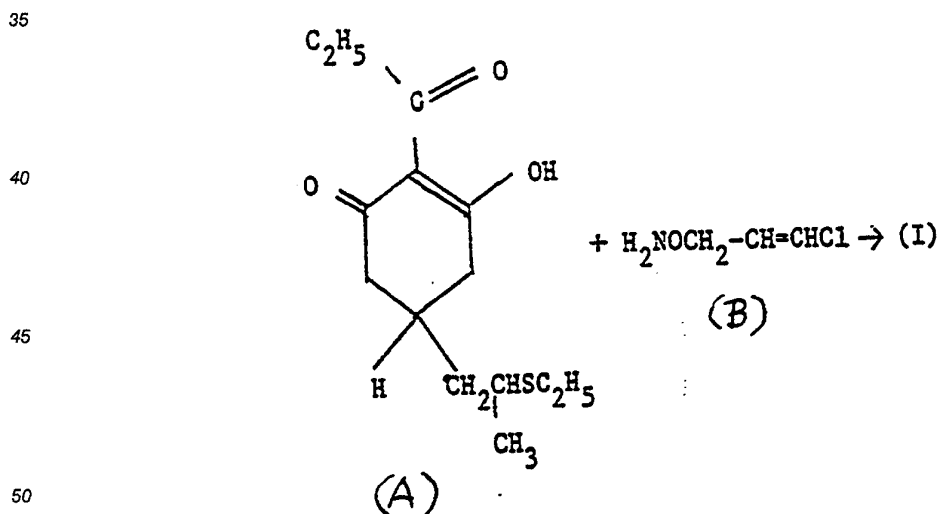
Die neue Verbindung I eignet sich zur Bereitung einer herbiziden Zusammensetzung, welche einen verträglichen Trägerstoff und eine herbizid wirksame Menge der Verbindung(en) gemäß der Erfindung oder Gemische davon umfaßt.

25 Die neue Verbindung eignet sich zur Verhütung oder Steuerung des Wuchses von unerwünschter grasartiger Vegetation, wobei eine Behandlung des Wuchsmediums und/oder des Laubes einer solchen Vegetation mit einer herbizid wirksamen Menge der neuen Verbindungen(en) umfaßt ist.

Sie können weiters zur Regulierung des Pflanzenwachses vorgesehen sein, wobei die Behandlung des Wuchsmediums und /oder des Laubes einer solchen Vegetation mit einer den Pflanzenwuchs regulierenden Menge der neuen Verbindung(en) oder von Gemischen davon umfaßt ist, welche die Wirksamkeit hat, das normale Wuchsmuster der Pflanzen zu ändern.

Die Erfindung wird tieferstehend näher beschrieben.

Die Verbindung (I) wird hergestellt nach dem folgenden, schematisch dargestellten Verfahren:



Dieses Verfahren umfaßt eine Umsetzung der Verbindung (A) mit 3-trans-Chlorallyloxyamin (B), vorzugsweise in einem inerten, organischen Lösungsmittel.

55 Typischerweise wird dieses Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 80 °C, vorzugsweise von 20 bis 40 °C, für 1 bis 48 h, vorzugsweise von 4 bis 12h, unter Verwendung von 1 bis 2, vorzugsweise 1,05 bis 1,2 Mol 3-trans-Chlorallyloxyamin (B) je Mol der Verbindung (A) durchgeführt. Geeignete inerte, organische Lösungsmittel, welche verwendet werden können, umfassen beispielsweise niedere Alkanole, z.

B. Methanol, Ethanol; Ether, z. B. Ethylether; Methylenchlorid. Zwei Phasen aus Wasser und einem nichtmischbaren organischen Lösungsmittel (z. B. Hexan) und verträgliche Gemische davon können ebenfalls verwendet werden.

Trans-3-Chlorallyloxyamin ist eine bekannte Verbindung und kann nach bekannten Verfahren bereit-
 5 werden, wie beispielsweise in US-PS 4,440,566 beschrieben. Vorteilhafterweise kann ein Chlorwasserstoffsalz von trans 3-Chlorallyloxyamin verwendet werden durch Neutralisieren des Salzes mit einem Alkalimetallalkoxid in situ.

Die Ausgangsmaterialien der Formel (A) können nach dem allgemeinen, in US-PS 4,440,566 beschriebenen Verfahren bereitete werden.

10 Die verträglichen Salze der Formel (I) können nach herkömmlichen Verfahren, beispielsweise durch Reaktion der Verbindung der Formel I mit einer Base, wie beispielsweise Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, welche das gewünschte Kation enthält, hergestellt werden. Weitere Abänderungen des Salzkations können auch durch Ionenaustausch mit einem Ionenaustauscherharz, das das gewünschte Kation enthält, durchgeführt werden.

15 Allgemeine Verfahrensbedingungen:

Das Reaktionsprodukt kann aus seinem Reaktionsproduktgemisch durch irgendein geeignetes Trenn- und Reinigungsverfahren, so wie beispielsweise durch Chromatographie, gewonnen werden. Geeignete Trenn-
 20 und Reinigungsverfahren sind beispielsweise in den tieferstehend angeführten Beispielen veranschaulicht.

Im allgemeinen werden die vorstehend beschriebenen Reaktionen als Reaktionen in flüssiger Phase durchgeführt und daher ist der Druck im allgemeinen nicht signifikant, ausgenommen, wenn er die Temperatur beeinflusst (Siedepunkt), wobei Reaktionen unter Rückfluß durchgeführt werden. Daher werden diese Reaktionen im allgemeinen bei Drucken von etwa 0,4 bis 4bar durchgeführt und werden vorteilhafter-
 25 weise bei etwa atmosphärischem Druck oder Umgebungsdruck durchgeführt.

Es soll auch hervorgehoben werden, daß andere Verfahrensbedingungen ebenfalls angewendet werden können, wo typische oder bevorzugte Verfahrensbedingungen (z. B. Reaktionstemperaturen, -zeiten, Molverhältnisse von Reaktionssteilnehmern, Lösungsmittel u.s.w.) angegeben wurden. Optimale Reaktionsbedingungen (z. B. Temperatur, Reaktionszeit, Molverhältnisse, Lösungsmittel u.s.w.) können mit den verwendeten besonderen Reagentien oder organischen Lösungsmitteln variieren, können aber durch routinemäßige
 30 Optimierungsverfahren bestimmt werden.

Wenn Gemische von optischen Isomeren erhalten werden, können die entsprechenden optischen Isomeren durch herkömmliche Trennverfahren erhalten werden. Geometrische Isomere können getrennt werden durch herkömmliche Trennverfahren, welche von Unterschieden der physikalischen Eigenschaften
 35 zwischen den geometrischen Isomeren abhängen. Es wird jedoch im allgemeinen bevorzugt, bei der Reaktion das gewünschte Isomere als Ausgangsmaterial einzusetzen.

Definitionen:

40 Wie hierin verwendet, haben die folgenden Ausdrücke die folgenden Bedeutungen, wenn nicht ausdrücklich eine Abweichung festgestellt ist.

Der Ausdruck "verträgliche Salze" bezieht sich auf Salze, welche die herbiziden Eigenschaften der Stammverbindung nicht signifikant nachteilig verändern. Geeignete Salze umfassen Kationsalze, wie beispielsweise die Kationsalze von Lithium, Natrium, Kalium, Erdalkalimetallen, Kupfer, Zink, Ammonium
 45 oder quaternäre Ammoniumsalze.

Der Ausdruck "Raumtemperatur" oder "Umgebungstemperatur" bezieht sich auf 20-25 °C.

Nützlichkeit:

50 Die Verbindung (I) und ihre Salze zeigen herbizide Aktivität sowohl vor als auch nach dem Sprießen und zeigen insbesondere gute herbizide Aktivität gegen Gräser. Die Verbindungen zeigen insbesondere gute Phytotoxizität gegen Fuchsschwanzgras, Hundszahngras, Fingergras, Stecklings-Johnsongras und wildwachsenden Mais, welche Unkrautarten sind, die im allgemeinen sehr schwierig zu steuern sind.

Im allgemeinen werden bei Anwendungen nach dem Sprießen die herbiziden Verbindungen direkt auf
 55 das Laub oder auf andere Pflanzenteile angewendet. Für Anwendungen vor dem Sprießen werden die herbiziden Verbindungen auf das Wuchsmedium oder das für die Pflanze vorgesehene Wuchsmedium angewendet. Die optimale Menge der herbiziden Verbindung oder Zusammensetzung variiert mit der besonderen Pflanzenart und dem Ausmaß des Pflanzenwachstums, soweit gegeben, und dem jeweiligen

Teil der Pflanze, der in Berührung gebracht wird, sowie dem Ausmaß des Kontakts. Die optimale Dosierung kann auch variieren mit der allgemeinen Örtlichkeit oder der Umgebung (z. B. geschützten Bereichen, wie Gewächshäusern, im Vergleich zu ausgesetzten Bereichen, wie Feldern), und mit der Art und dem Grad der gewünschten Steuerung. Im allgemeinen werden die vorliegenden Verbindungen für Steuerung sowohl vor
 5 als auch nach dem Sprießen in Mengen von etwa 0,02 bis 60 kg/ha, vorzugsweise etwa 0,02 bis 10kg/ha, angewendet.

Außerdem werden die Verbindungen - wenngleich sie in der Theorie unverdünnt angewendet werden können - in der gegenwärtigen Praxis im allgemeinen als eine Zusammensetzung oder Formulierung, enthaltend eine wirksame Menge der Verbindung(en) und einen annehmbaren Träger, angewendet. Ein
 10 annehmbarer oder verträglicher Träger (ein landwirtschaftlich annehmbarer Träger) ist ein solcher, welcher die gewünschte biologische Wirkung, die durch die aktiven Verbindungen erzielt wird, nicht signifikant nachteilig beeinflusst, außer sie zu verdünnen. Typischerweise enthält die Zusammensetzung 0,05 bis 95 Gew.-% der Verbindung (I) oder Gemische davon. Konzentrate können ebenfalls hergestellt werden, welche hohe Konzentrationen aufweisen und zur Verdünnung vor der Anwendung bestimmt sind. Der Träger kann
 15 ein Feststoff, eine Flüssigkeit oder ein Aerosol sein. Die gegenwärtigen Zusammensetzungen können die Form von Granalien, Pulvern, Stäuben, Lösungen, Emulsionen, Breien, Aerosolen u. dgl. haben.

Geeignete feste Träger, die verwendet werden können, umfassen beispielsweise natürliche Tone (wie Kaolin, Attapulgit, Montmorillonit, Talk, Pyrophyllit, Diatomeensiliciumdioxid, synthetisches feines Siliciumdioxid, Calciumaluminosilicat, Tricalciumphosphat). Auch organische Materialien, wie beispielsweise Walnuß-
 20 schalenmehl, Baumwollsaathülsen, Weizenmehl, Holzmehl, Holzzrindenmehl können als Träger verwendet werden. Geeignete flüssige Verdünnungsmittel, welche verwendet werden können, umfassen beispielsweise Wasser, organische Lösungsmittel (z. B. Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Dimethyl-sulfoxid, Kerosin, Dieselkraftstoff, Heizöl, Petroleum, Naphta). Geeignete Aerosolträger, welche verwendet werden können, umfassen herkömmliche Aerosolträger, wie halogenierte Alkane.

Die Zusammensetzung kann auch verschiedene Beschleuniger und oberflächenaktive Mittel enthalten, welche die Transportgeschwindigkeit der aktiven Verbindung in das Pflanzengewebe erhöhen, wie z. B. organische Lösungsmittel, Benetzungsmittel und Öle, und falls die Zusammensetzungen bestimmt sind für Anwendung vor dem Sprießen, Mittel, welche das Auswaschen der Verbindung vermindern oder auf
 25 andere Weise die Bodenstabilität erhöhen. Pflanzenöle, wie beispielsweise Sojabohnenöle, weiters Paraffinöle und olefinische Öle sind als Träger oder Zusatzmittel besonders vorteilhaft, da sie die Phytotoxizität erhöhen.

Die Zusammensetzung kann auch verschiedene verträgliche Adjuvantien, Stabilisatoren, Konditionierungsmittel, Insektizide, Fungizide und gewünschtenfalls andere herbizid aktive Verbindungen enthalten.

Eine geeignete Konzentratformulierung, welche verwendet werden kann, umfaßt 23-27 Gew.-% des
 35 erfindungsgemäß erhältlichen aktiven Herbizids, 2 bis 4 Gew.-% eines Emulgators, beispielsweise Calciumalkylbenzolsulfonate, Octylphenoethoxylat oder Gemische davon, und 70-75 % organisches Lösungsmittel, beispielsweise Xylol. Das Konzentrat wird vor der Anwendung mit Wasser und vorzugsweise einem Pflanzenöl gemischt und als wässrige Emulsion, enthaltend etwa 0,5 bis 2% eines Pflanzenöles, z. B. Sojabohnenöle, und Paraffinöle sowie olefinische Öle, angewendet. Vorteilhafterweise wird das Herbizid
 40 angewendet als wässrige Emulsion, enthaltend etwa 0,02-0,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,07-0,15 Gew.-%, des den erfindungsgemäß erhältlichen Wirkstoff enthaltenden Herbizids, etwa 0,001-0,01 Gew.-% eines Emulgators, etwa 0,08-2,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels und etwa 95 bis 99 Gew.-% Wasser. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung auch etwa 0,25 bis 2 Gew.-% eines Pflanzenöles. Die Gebrauchszusammensetzung kann vorteilhafterweise bereitet werden durch Mischen der Konzentratformulierung mit etwa 1/4 bis 1/2 der gewünschten Menge an Wasser, dann Zumischen des Pflanzenöles und
 45 hernach Zusetzen der restlichen Menge an Wasser. Wenn kein Pflanzenöl verwendet wird, dann werden das Wasser und die Konzentratformulierung einfach miteinander gemischt.

Das Verständnis der Erfindung kann in den folgenden nicht einschränkenden Beispiel(en) vertieft werden. Darin beziehen sich, wenn nicht ausdrücklich eine Abweichung festgestellt wird, alle Temperaturen
 50 und Temperaturbereiche auf Grade Celsius und der Ausdruck "Umgebungs-" oder "Raumtemperatur" bezieht sich auf 20-25 °C. Der Ausdruck "Prozent" oder "%" bezieht sich auf Gew.-% und der Ausdruck "Mol" oder "Mole" bezieht sich auf Grammole. Der Ausdruck "Equivalent" bezieht sich auf eine Menge an Reagens in Molen zu den Molen des vorher und nachfolgend angeführten Reagens in dem betreffenden Beispiel, ausgedrückt als Gesamtmenge oder Gesamtgewicht oder -volumen. Wo angegeben, wurde das
 55 Protonen-Magnetresonanzspektrum (p.m.r. oder NMR) bei 60 MHz bestimmt, die Signale werden bezeichnet als Singlett (s), breites Singlett (bs), Doublett(d), doppeltes Doublett (dd), Triplet (t), doppeltes Triplet (dt), Quartett (q) und Multiplett (m); und cps bedeutet Cyclen je Sekunde. Auch wurden nötige Beispiele wiederholt, um zusätzliches Ausgangsmaterial für nachfolgende Beispiele vorzusehen.

Beispiele:

Beispiel 1: Trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)-propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion;

- 5 In diesem Beispiel wurden 17,2 g (0,0636 Mol) 2-Propionyl-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion, 0,9 g (0,0153 Mol) Essigsäure und 10,9 g (0,0757 Mol) 3-trans-Chlorallyloxyamin in 35 ml Wasser zu 20 ml Hexan zugesetzt und gerührt. Wässriges 5 Gew.-% Natriumhydroxid wurde langsam während etwa 15 min zugesetzt, bis 3,0 g (0,0757 m + geringer Überschuß) Natriumhydroxid zugesetzt waren, pH-Wert des Reaktionsgemisches etwa 6. Das Gemisch wurde auf 40 °C erhitzt und 2 1/2 h dabei gehalten und dann auf
- 10 Raumtemperatur gekühlt. Die organische (d. h. Hexan) Phase wurde abgetrennt und mit 10 ml wässriger 5 Gew.-% Chlorwasserstoffsäure gewaschen und dann wurde wässriges 6,25 Gew.-% Natriumhydroxid zugesetzt bis auf pH = 12. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit 25 ml Hexan gemischt und der pH-Wert wurde durch tropfenweise Zugabe von wässriger 36 Gew.-% Chlorwasserstoffsäure in einem Eisbad auf 5,4 eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und
- 15 dann durch Eindampfen konzentriert, wobei man 18,0 g eines Rohproduktes erhielt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Silicagel und Eluieren mit Hexan: Methylenchlorid gereinigt, wobei man die gereinigte Titelverbindung als Öl erhielt. Die Elementaranalyse ergab: Kohlenstoff berechnet 56,73%, gefunden 56,63%; Wasserstoff berechnet 7,28%, gefunden 7,55%; Stickstoff 3,89%, gefunden 3,55%.

- 20 Beispiel 2: Natrium-2-[1-(3-trans-chlorallyloxyamino)-propyliden-3-oxo-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohex-1-en-1-olat:

Dieses Beispiel veranschaulicht ein Verfahren, welches zur Herstellung der Titelverbindung verwendet werden kann.

- 25 Eine Lösung, enthaltend 0,01 Mol Natriumhydroxid, gelöst in 2 ml Wasser, wird zu einer Lösung von 0,01 Mol 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxyamino)-propyliden-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion bei Raumtemperatur zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion werden die Lösungsmittel unter Vacuum verdampft und man erhält das 1-Hydroxynatriumsalz von 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxyamino)-propyliden-3-oxo-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohex-1-en-1-ol.

30

Beispiel 3:

- In diesem Beispiel wurde die Titelverbindung von Beispiel 1, d. h. 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxyamino)-propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion getestet unter Anwendung der tieferstehenden Maßnahmen für phytotoxische Aktivität vor und nach dem Sprießen gegen eine Vielfalt von Gräsern und
- 35 breitblättrigen Pflanzen einschließlich einer Getreidepflanze und einer breitblättrigen Pflanze.

Herbizidtest vor dem Sprießen:

- 40 Die herbizide Aktivität vor dem Sprießen wurde auf folgende Weise bestimmt:

Testlösungen der betreffenden Verbindungen wurden wie folgt bereitet:

- 355,5 mg der Testverbindung wurden in 15 ml Aceton gelöst. 2 ml Aceton mit einem Gehalt von 110 mg eines nichtionogenen oberflächenaktiven Mittels wurden der Lösung zugesetzt. 12 ml dieser Stammlösung wurden dann zu 47,7 ml Wasser zugesetzt, welches das gleiche nichtionogene oberflächenaktive
- 45 Mittel in einer Konzentration von 625 mg/l enthielt.

- Samen der Testvegetation wurden in einen Topf mit Erde gepflanzt und die Testlösung wurde gleichmäßig auf die Erdoberfläche gesprüht mit einer Dosis der Testverbindung von 27,5 µg/cm², wenn nicht anders in den folgenden Tabellen ausgeführt. Der Topf wurde bewässert und in ein Gewächshaus gebracht. Der Topf wurde während einer Zeitspanne von drei Wochen intermittierend bewässert und
- 50 beobachtet auf das Aufgehen der Samen, die Gesundheit der aufgehenden Samen u. s. w. Am Ende dieser Zeitspanne wurde die herbizide Wirksamkeit der Verbindung auf der Basis der physiologischen Beobachtungen beurteilt. Eine Skala von 0 bis 100 wurde verwendet, wobei 0 keine Phytotoxizität und 100 eine vollständige Abtötung darstellte. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

- 55 Herbizidtest nach dem Sprießen:

Die Testverbindung wurde auf die gleiche Weise formuliert, wie vorher für den Herbizidtest vor dem Sprießen beschrieben. Diese Formulierung wurde gleichmäßig auf zwei ähnliche Töpfe versprüht, welche

Pflanzen von 2 bis 3 Zoll Größe enthielten (ausgenommen wildwachsender Hafer, Sojabohnen und Wassergras (*Paspalum*), welche eine Größe von 3 bis 4 Zoll hatten) (annähernd 15 bis 25 Pflanzen je Topf) mit einer Dosis der Testverbindung von 27,5 µg/cm², falls in den folgenden Tabellen nicht anders angegeben. Nachdem die Pflanzen getrocknet waren, wurden sie in ein Gewächshaus gebracht und dann
 5 intermittierend an ihrer Basis nach Bedarf bewässert. Die Pflanzen wurden periodisch beobachtet bezüglich der phytotoxischen Wirkungen und der physiologischen und morphologischen Reaktionen auf die Behandlung. Nach drei Wochen wurde die herbizide Wirksamkeit der Verbindung auf Grund dieser Beobachtungen bestimmt. Eine Skala von 0 bis 100 wurde verwendet, wobei 0 keine Phytotoxizität und 100 eine vollständige Abtötung darstellte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Herbizide Aktivität vor dem Spritzen

Anwendungsmenge 27,5 µg/cm², wenn nicht anders angegeben

breitblättrige Pflanzen

Gräser

% Phytotoxizität

% Phytotoxizität

| Verbindung Nr. | weißer Gänsefuß | Senf | Gänse- fuß | Soja- bohne | Hühner- hirse | Finger- gras | wilder Hafer | Reis |
|-------------------|--------------------|------|---------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|------|
| 1 | 25 | 30 | 25 | 30 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle 2

Herbizide Aktivität nach dem Sprießen.

Anwendungsmenge 27,5 µg/cm², wenn nicht anders angegeben

Breitblättrige Pflanzen Gräser

| Verbindung Nr. | % Phytotoxizität | | | | % Phytotoxizität | | | |
|-------------------|--------------------|------|----------|-----------|------------------|------------|-----------------|------|
| | weißer Gänsefuß | Senf | Gänsefuß | Sojabohne | Mühenhirse | Fingergras | wilder Hafer | Reis |
| 1 | 30 | 45 | 40 | 40 | 100 | 100 | 100 | 100 |

55 Beispiel 4:

In diesem Beispiel wurde die gemäß Beispiel 1 erhaltene Titelverbindung "1" getestet auf herbizide Aktivität nach dem Sprießen bei gemäßigt niederen Dosierungsmengen gleichzeitig mit dessen Butylen-

AT 398 074 B

Homologem, d. h. trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)-butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion. Die Tests wurden auf gleiche Weise durchgeführt wie im Beispiel 2 vorstehend beschrieben, ausgenommen, daß die in Tabelle 3 angeführten Anwendungsmengen verwendet wurden und 4 Zuchttöpfe an Stelle von 2 Töpfen je Test verwendet wurden. Das durchschnittliche Ergebnis der vier Aufzuchten ist in der folgenden

5 Tabelle 3 angeführt, wobei 0 keine Toxizität und 100 vollständige Abtötung anzeigen. Im allgemeinen wird eine Phytotoxizität unter etwa 20-30% als nicht signifikant angesehen, da die Pflanze typischerweise außerhalb dieser Schädigungsmenge wachsen kann.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 3:

Herbizide Aktivität nach dem Spritzen

Tests für mäßig niedrige Dosierung

| breitblättrige Pflanzen | | | | Gräser | | | |
|-------------------------|--|--------------------|-------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| § Phytotoxizität | | | | § Phytotoxizität | | | |
| Verbindung Nr. | Dosierung $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ | weißer Gänsefuß | Senf fuß | Gänse- bohne | Finger- gras | Hühner- hirse | wilder Hafer |
| 1 | 1,8 | 0 | 3 | 7 | 100 | 100 | 98 |
| 1 | 0,7 | 0 | 0 | 2 | 100 | 100 | 80 |
| C-1 | 1,8 | 0 | 0 | N.T. | 87 | 100 | 95 |
| C-1 | 0,7 | 0 | 0 | N.T. | 60 | 98 | 80 |
| | | | | | | | Reis |
| | | | | | | | 98 |
| | | | | | | | 85 |
| | | | | | | | 97 |
| | | | | | | | 87 |

N.T. = nicht getestet, jedoch auf der Basis von anderen Tests ist die Vergleichsverbindung ebenso verlässlich bezüglich Sojabohnen in dieser Dosierungsmenge.

1 = trans-2- C 1-(3-Chlorallyloxyamino)-propylen 7-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion.

C-1 = trans-2- C 1-(3-Chlorallyloxyamino)-butylen 7-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion.

++ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ = Mikrogramm je cm^2 .

Wie aus Tabelle 3 ersehen werden kann, war die Verbindung 1 im wesentlichen überlegen im Vergleich zu Verbindung C-1 gegen Fingergras selbst bei mäßig niedriger Dosierung. Die Überlegenheit der Verbindung 1 wird deutlicher bei den im folgenden Beispiel 5 verwendeten Dosierungen.

Beispiel 5:

In diesem Beispiel wurde die Titelverbindung ("1") auf herbizide Aktivität nach dem Sprießen bei einer sehr niedrigen Dosierungsmenge neben dem trans-2-[1-(3-Chlorallyloxyamino)-butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion ("C-1") und dem handelsüblichen Herbizid Sethoxdm ("C-2") (d. i. 2-[1-(Ethoxyamino)-butyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3,dion) gegen eine erweiterte Liste von Unkrautgräsern getestet.

Die Tests wurden auf die gleiche Weise durchgeführt wie im Beispiel 3 vorstehend beschrieben, ausgenommen, daß die in Tabelle 4 angeführten Dosierungen angewendet wurden. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle 4 zusammengefaßt, worin 0 keine Phytotoxizität und 100 vollständige Abtötung anzeigen. Im allgemeinen werden Phytotoxizitätswerte unter etwa 20-30% als nicht bedeutsam betrachtet, da die Pflanze außerhalb dieser Schädigungsmenge typischerweise wachsen kann.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 4
Herbizide Aktivität nach dem Spritzen

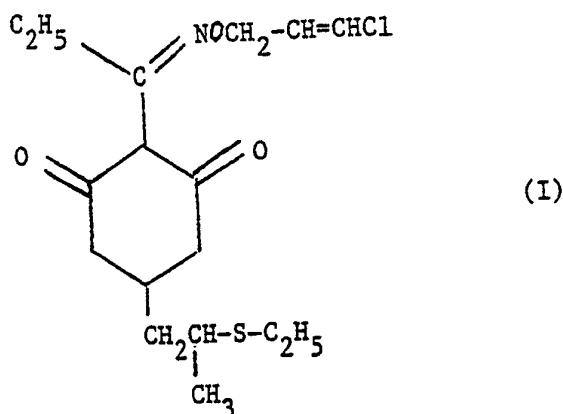
| Verbin- dung Nr. | Dosierung + V/cm ² | Tests für niedrige Dosierung | | | | Gräser | | | |
|---------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|------|
| | | Phytotoxizität | | | | Phytotoxizität | | | |
| | | breitblättrige Pflanzen | Finger- gras | Hühner- hirse | Hafer | Stecklings- Johnson- gras | gelbes Fuchss- schwanz- gras | gelbes Cyper- gras | Reis |
| 1 | 0.20 | 71 | 99 | 66 | 99 | 92 | 99 | 0 | 93 |
| 1 | 0.11 | 63 | 90 | 46 | 92 | 92 | 92 | 0 | 83 |
| 1 | 0.05 | 40 | 60 | 6 | 63 | 63 | 63 | 0 | 71 |
| 1 | 0.02 | 5 | 8 | 0 | 21 | 21 | 21 | 0 | 1 |
| C-1 | 0.20 | 55 | 96 | 60 | 68 | 80 | 80 | 0 | 78 |
| C-1 | 0.11 | 25 | 70 | 43 | 43 | 53 | 53 | 0 | 70 |
| C-1 | 0.05 | 15 | 40 | 26 | 21 | 40 | 40 | 0 | 40 |
| C-1 | 0.02 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| C-2 | 0.20 | 53 | 80 | 36 | 73 | 60 | 60 | 0 | 63 |
| C-2 | 0.11 | 16 | 68 | 16 | 31 | 48 | 48 | 0 | 41 |
| C-2 | 0.05 | 10 | 20 | 0 | 0 | 10 | 10 | 0 | 10 |
| C-2 | 0.02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Wie aus Tabelle 4 ersehen werden kann, war mit Ausnahme von wildem Hafer und gelbem Cypergras Verbindung 1 der Vergleichsverbindung C-1 im Hinblick auf die Lehre der anderen Unkrautarten überlegen. Die Verbindungen 1 und C-1 waren etwa equivalent mit Bezug auf wilden Hafer und beide Verbindungen waren bei diesen Dosierungsmengen gegenüber gelbem Cypergras inaktiv. Die Verbindungen 1 und C-1 waren beide der Verbindung C-2 überlegen.

Ausgedrückt in erforderlichen Dosierungen um äquivalente Reaktionen hervorzurufen, war eine Anwendungsmenge der Verbindung 1 von 0,11 g/cm² etwa äquivalent einer Anwendungsmenge der Verbindung C-1 von 0,28 g/cm² zur Steuerung von Fingergras und Hühnerhirse. Eine Anwendungsmenge der Verbindung 1 von 0,05 g/cm² war etwa äquivalent einer Anwendungsmenge der Verbindung C-1 von 0,28 g/cm² zur Steuerung von gelbem Fuchsschwanzgras und eine Anwendungsmenge der Verbindung 1 von 0,11 g/cm² war einer Anwendungsmenge der Verbindung C-1 von 0,28 g/cm² zur Steuerung von Johnsongras überlegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung des neuen 2-[1-(3-trans-Chlorallyloxamino)-propyliden]-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dions I



in allen tautomeren Formen und deren Salzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 2-Propionyl-5-(2-ethylthiopropyl)-cyclohexan-1,3-dion mit 3-trans-Chlorallyloxyamin in einem inerten organischen Lösungsmittel bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 80 °C umsetzt und gewünschtenfalls eine erhaltene Verbindung mit einer Base in ein Salz überführt.

2. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten Verbindung (I) zum Steuern des Wuchses von grasartigen Pflanzen, mit der Maßgabe, daß eine herbizid wirksame Menge der neuen Verbindung (I) auf das Laub oder den Standort dieser Pflanzen aufgetragen wird.
3. Verwendung der gemäß Anspruch 1 hergestellten Verbindung (I) zum Steuern des Wuchses der Grasarten Fuchsschwanzgras, Hundszahngas, wildwachsendes Sorghum, breitblättriges Signalgras, Gänsegras, roter Reis, Sprangletop, Johnsongras oder wildwachsender Mais, mit der Maßgabe, daß eine herbizid wirksame Menge der neuen Verbindung (I) auf diese Grasarten oder deren Standorte aufgetragen wird.
4. Verwendung einer gemäß Anspruch 1 hergestellten Verbindung (I) für den in Anspruch 2 oder 3 angegebenen Zweck mit der Maßgabe, daß sie in einer herbiziden Zusammensetzung, enthaltend 0,02 - 0,6 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1; 0,001-0,15 Gew.-% eines Emulgators; 0,08 - 2,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels und 95 bis 99 Gew.-% Wasser auf die Pflanzenblätter bzw. -standorte aufgetragen wird.
5. Verwendung einer gemäß Anspruch 1 hergestellten Verbindung (I) für den in Anspruch 2 oder 3 angegebenen Zweck mit der Maßgabe, daß sie in einer herbiziden Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, welche 0,25 - 2 Masse-% eines Pflanzenöls umfaßt, auf die Pflanzenblätter bzw. -standorte aufgetragen wird.
6. Verwendung einer gemäß Anspruch 1 hergestellten Verbindung (I) für den in Anspruch 2 oder 3 angegebenen Zweck mit der Maßgabe, daß sie in einer herbiziden Konzentrat-Zusammensetzung, enthaltend 23-27 Gew.-% einer Verbindung nach Anspruch 1; 2 bis 4 Gew.-% eines Emulgators und etwa 70 - 75 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels auf die Pflanzenblätter bzw. -standorte

aufgetragen wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55