

Prüfungsarbeit des Bewerbers (Prüfungsaufgabe A/1992 Chemie)

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft neue Amidothionophosphorsäureester und neue Amidothionophosphorsäureester enthaltende herbizide Mittel.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Amidothionophosphorsäureesters.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut.

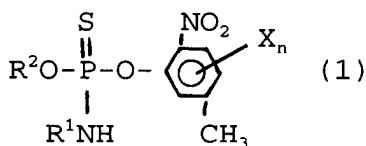
Eine bekannte bisher zur Unterdrückung unerwünschten Pflanzenwachstums verwendete Verbindung dieser Art ist z. B. die Verbindung O-Methyl-N-isopropylamido-O-(2,4-dichlorphenyl)-thionophosphorsäureester (siehe Dokument I). Chlorhaltige Verbindungen dieser Art haben den Nachteil, gegenüber Nutzpflanzen toxisch zu sein.

Ein anderer Stoff analoger Konstitution, nämlich der O-Methyl-N-isopropylamido-O-(4-nitrophenyl)-thionophosphorsäureester, der in Dokument II beschrieben ist und ebenfalls bereits zur Bekämpfung von Unkräutern verwendet wurde, weist diesen Nachteil zwar in einem viel geringerem Maße auf, muß aber zur Erzielung einer guten Wirkung in relativ großer Konzentration eingesetzt werden.

Festgehalten kann übrigens werden, daß bereits Amidothionophosphorsäureester der oben beschriebenen Gattung bekannt sind, bei denen die Phenylgruppe nicht nur mit einer Nitrogruppe sondern auch mit einem Alkylrest substituiert ist (Dokument III). Diese Verbindungen dienen jedoch vollkommen anderen Zwecken als in unserem Fall.

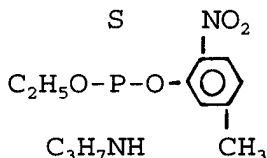
Es bestand die Aufgabe, die oben genannten Nachteile zu vermeiden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Amidothionophosphorsäureester der Formel



worin R^1 einen Alkylrest mit 3 oder 4 C-Atomen, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X einen Methylrest und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeuten,

wobei die Verbindung der Formel



ausgeschlossen ist.

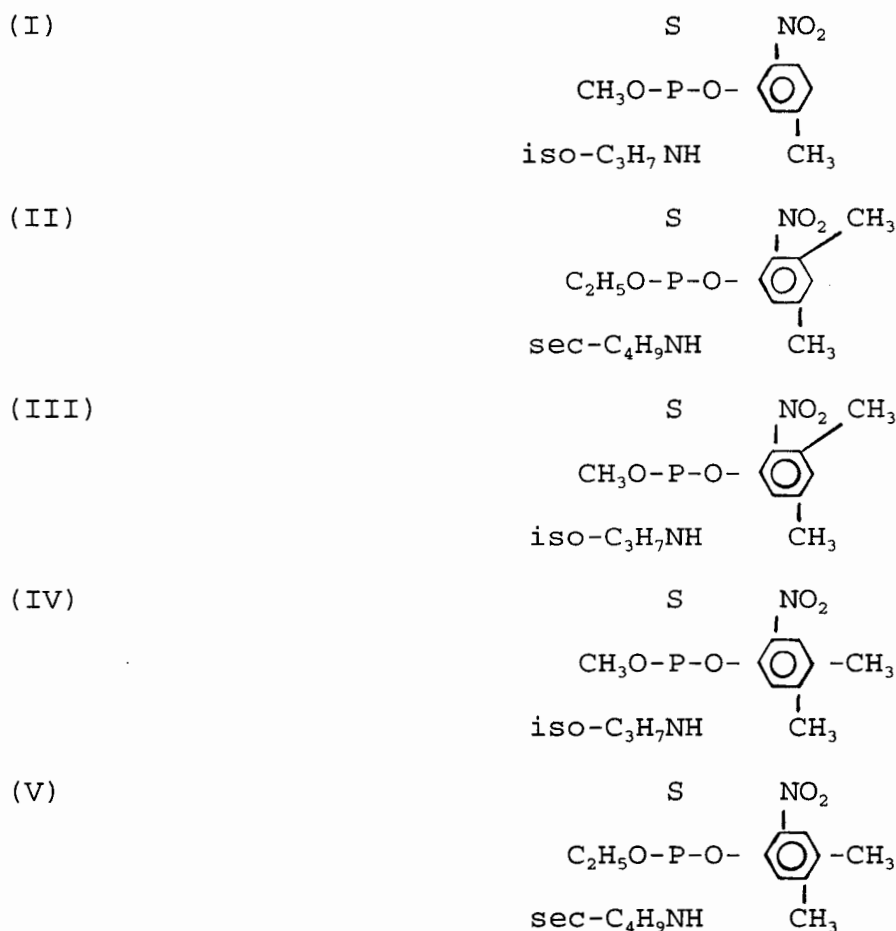
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein herbizides Mittel, das als Wirkstoff ein Amidothionophosphorsäureester der Formel (1) enthält.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein herbizides Mittel in Form eines Emulsionskonzentrats gemäß Anspruch 9.

Untersuchungen haben ergeben, daß diese Verbindung nur eine sehr geringe Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen aufweisen. Gegenüber Säugetieren sind sie im Gegensatz zu vielen anderen herbiziden Stoffen untoxisch. Sehr wichtig ist auch, daß die neuen Verbindungen bei niedriger Konzentration bereits äußerst wirksam sind. Sie können daher im Vergleich zu bekannten Stoffen in einer geringeren Menge in herbiziden Mitteln eingesetzt werden. Gute Wirksamkeit wird z. B. schon bei Wirkstoffmengen von 0,5 bis 5 kg/ha beobachtet.

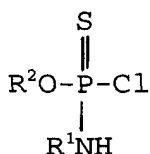
Für die ausgezeichnete herbizide Wirkung sind, wie Versuche ergeben haben, im wesentlichen die 2-Stellung der Nitrogruppe und die 5-Stellung des Methylrests an der Phenylgruppe ausschlaggebend.

Nachstehend geben wir einige Beispiele (I) bis (V) von Amidothionophosphorsäureestern, die der obigen Formel entsprechen und bei deren Verwendung zur Unkrautbekämpfung gute Resultate erzielt wurden, d. h. solche, die stets die Nitrogruppe in 2-Stellung und einen Methylrest in 5-Stellung enthalten.

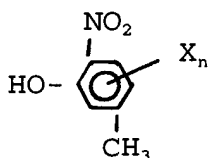


Von diesen Verbindungen zeigen insbesondere die Verbindungen IV und V eine besonders hohe herbizide Aktivität.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Amodothionophosphorsäureesters der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß ein Thionophosphorsäurechlorid der Formel



worin R^1 und R^2 dieselben Bedeutungen wie in obiger Formel haben, mit einem Nitrophenol der Formel



(X und n haben die oben angegebenen Bedeutungen) in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umgesetzt wird.

Als organische Lösungsmittel eignen sich viele aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder andere polare aprotische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Methylenchlorid, und Dioxan. Besonders bewährt haben sich jedoch niedere aliphatische Nitrile, vorzugsweise solche mit Siedepunkten bis etwa 100°C wie Acetonitril und Propionitril. Als säurebindendes Mittel kann man sowohl anorganische Verbindungen wie Kaliumcarbonat, als auch organische Basen wie Triethylamin oder Pyridin verwenden.

Die Reaktion wird üblicherweise zwischen Raumtemperatur und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 70°C, durchgeführt. Die Umsetzung erfordert, je nach gewählter Temperatur, etwa 2 bis 5 Stunden. Nach erfolgter Reaktion wird das Lösungsmittel durch Abdestillieren unter vermindertem Druck entfernt, wenn man das Produkt lösungsmittelfrei erhalten will. Man erhält dabei ein öliges Rohprodukt. Dieses Rohprodukt läßt sich anschließend durch wiederholtes Waschen beispielsweise mit Benzol und mit Wasser und durch Säulenchromatographie an aktivem Aluminiumoxid reinigen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung gemäß Anspruch 15.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können ohne Bedenken zur Behandlung von Agrarflächen eingesetzt werden. Sie zeigen eine starke herbizide Wirkung gegenüber einer Vielzahl von Unkrautarten.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut gemäß Anspruch 17.

Sie eignen sich äußerst gut zur selektiven Unkrautbekämpfung, vor allem dann, wenn das Herbizid schon vor dem Auflaufen (Keimen) der Nutzpflanzen oder aber vor dem Keimen des Unkrauts auf die Agrarflächen ausgebracht wird.

Unkräuter, die erfolgreich mit unseren herbiziden Mittel bekämpft werden können, sie die der Grasfamilie zugehörenden Unkrautarten wie Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*), großes Fingergras (*Digitaria sanguinalis*), grüner Fuchsschwanz (*Setaria viridis*), aber auch die breitblättrigen Unkrautarten wie der gewöhnliche Portulak (*Portulaca oleracea*), der gewöhnliche weiße Gänsefuß (*Chenopodium album*), *Monochoria* und die Vogelmiere (*Stellaria media*).

Herbizide mit einer der neuen Verbindungen als wirksamen Bestandteil können je nach der angewandten Konzentration das Wachstum der oben genannten Unkrautarten vollständig unterdrücken, ohne irgendwelche nennenswerte Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen wie Reis, Soja, Erbsen oder Baumwolle zu zeigen. Wie schon oben erwähnt, zeigen die Substanzen ihre größte Wirksamkeit, wenn sie vor dem Keimen der Unkräuter in den oben genannten Mengen zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können so wie sie bei der Herstellung anfallen, besser aber in einer geeigneten Formulierung zur Anwendung kommen. In Betracht kommt vor allem die Anwendung als benetzbares Pulver, Granulat, Ölsprühmittel oder Emulsionskonzentrat. Diese Formulierungen werden durch Vermischen des Wirkstoffes mit Zusatzstoffen, z. B. festen Trägerstoffen und/oder Lösungsmitteln, hergestellt. Vorteilhaft werden dabei auch oberflächenaktive Stoffe, Dispergiermittel oder Emulgiermittel verwendet. Als feste Trägerstoffe kommen z. B. gemahlener Kaolin oder feinkörniger Ton in Frage. Als Lösungsmittel werden z. B. Benzol oder Toluol, insbesondere aber Cyclohexanon verwendet.

Derartige Formulierungen werden naturgemäß dem Anwendungszweck und der Anwendungsmethode angepaßt. Es ist übrigens auch möglich, den herbiziden Wirkstoff bzw. eine diesen enthaltende Formulierung im Gemisch mit Fungiziden und Insektiziden, sowie mit Düngemitteln zu verwenden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Bereitstellung des Herbizids als Emulsionskonzentrat erwiesen, das zur Verdünnung mit Wasser geeignet ist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Emulsionskonzentrats nach Anspruch 10.

Zur Herstellung eines solchen Emulsionskonzentrats werden die Verbindungen in einem der genannten Lösungsmittel gelöst und mit einem Emulgator vermischt. Als Emulgator wird dem flüssigen Gemisch z. B. ein Polyethylenglykolether oder ein Gemisch aus polyethoxylierter Fettsäure und polyethoxyliertem Alkylphenol zugesetzt.

Ein vorteilhaft als flüssige Formulierung verwendbares emulgierbares Herbizidkonzentrat weist folgende Zusammensetzung auf:

10 bis 30 Gew. %	Wirkstoff in Form einer der obigen Formel entsprechenden Verbindung
50 bis 70 Gew. %	Cyclohexanon als Lösungsmittel und
10 bis 20 Gew. %	Polyethylenglykolether als Emulgator.

Um eine gute Verteilbarkeit des Wirkstoffes zu gewährleisten, ist es zweckmäßig, der Formulierung auch ein Spreitmittel zuzugeben. Als Spreitmittel kommen Fettalkohole und Fettsäureester in Frage. Besonders wirkungsvoll als spreitende Zusätze haben sich Isopropylmyristat und Isopropylpalmitat gezeigt. Sie werden vorteilhaft in

einer Menge von 5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Emulsionskonzentrat, hinzugefügt.

Die Anwesenheit einer größeren Menge Spreitmittel in der Formulierung kann jedoch unter Umständen zu Stabilitätsproblemen führen. Die Formulierungen können sich bei der Lagerung mehr oder weniger stark zersetzen. Dieser Vorgang kann insbesondere durch den Zusatz eines stabilisierenden Mittels vermieden werden. Als solche Mittel kommen Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Tetrapropylbenzolsulfonsäure, insbesondere aber 2-Nitrobenzoesäure in Betracht. Sie werden dem Emulsionskonzentrat gegebenenfalls in einer Menge von 0,5 bis 1 Gew.% zugegeben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut im Reisanbau gemäß Anspruch 20.

Ein solches stabilisierendes Konzentrat ist besonders günstig im Falle der Unkrautbekämpfung in Kulturen von verpflanztem oder naß gesätem Reis, da ein sogar unverdünntes Konzentrat direkt auf die Wasseroberfläche aufgegeben werden kann.

Anhand der folgenden Beispiele wird die ausgezeichnete herbizide Wirkung von Verbindungen entsprechend der vorstehenden Formeln I bis V veranschaulicht.

Beispiel 1

Saatgut von Hühnerhirse, großem Fingergras, gewöhnlichem Portulak (*Portulaca oleracea*) und *Monochoria* sowie von Rettich (*Raphanus sativus*) wurde einzeln in Töpfen ausgesät und danach mit Erde bedeckt. Anschließend wurden fünf Testverbindungen, entsprechend den oben angegebenen Formeln I bis V, auf das Erdreich aufgegeben. Die Testverbindungen wurden in allen Fällen in Form einer wäßrigen Verdünnung eines Emulsionskonzentrats angewandt. Das Konzentrat setzte sich wie folgt zusammen:

20 Gew.-Teile der Testverbindung
65 Gew.-Teile Cyclohexanon und
15 Gew.-Teile eines Polyethylenglykolethers.

Die Testpflanzen wurden in einem Gewächshaus 20 Tage lang gezogen. Danach wurden die Resultate entsprechend folgender Bewertungstabelle beurteilt:

0: keine nennenswerte Schädigung
1: geringfügige Schädigung
2: leichte Schädigung
3: mäßige Schädigung
4: schwere Schädigung
5: vollständige Abtötung

Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2 (Anwendung bei Unterwasserbedingungen)

Bei weiteren Versuchen wurden Töpfe mit Erde von Reisfeldern gefüllt und Reissaaten darin umgepflanzt. Danach wurde darin Saatgut der zwei in der Tabelle 2 angegebenen Unkrautarten ausgesät, die Töpfe mit Erde aufgefüllt und in einen Wassertank ge-

stellt. Am dritten Tage nach der Aussaat wurden unverdünnte Emulsionskonzentrate derselben Zusammensetzung wie in Beispiel 1 in den in Tabelle 2 angegebenen Mengen aufgebracht. Nach 25 Tagen wurde die Wirkung auf die Unkräuter und die Phytotoxizität auf den Reis, wie in Beispiel 1 angegeben, beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, wurde bei Reis eine Phytotoxizität durch die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen nicht nachgewiesen, so daß sie auch zur Anwendung in Reisanpflanzungen sehr gut geeignet sind.

Tabelle 1

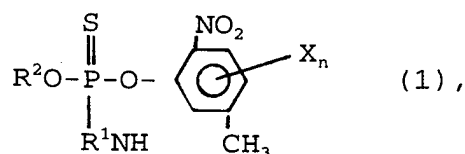
Testverbindung	Menge an Wirkstoff g/ar	Wirkung auf				
		Hühnerhirse	großes Fingergras	Portula. oleracea	Monochoria	Rettich
I	50	5	5	5	5	0
	22	4	5	4	4	0
	8	3	3	4	3	0
II	50	5	4	5	5	0
	22	5	3	4	5	0
	8	4	3	3	3	0
III	50	5	5	5	5	0
	22	5	4	4	4	0
	8	3	3	3	3	0
IV	50	5	5	5	5	0
	22	5	5	5	5	0
	8	5	5	4	5	0
V	50	5	5	5	5	0
	22	5	5	5	5	0
	8	4	4	4	4	0

Tabelle 2

Testverbindung	Menge an Wirkstoff g/ar	Wirkung auf		
		Hühnerhirse	Portula. oleracea	Reis
I	50	5	5	0
	25	4	4	0
	12	4	3	0
II	50	5	5	0
	25	5	4	0
	12	4	3	0
III	50	5	5	0
	25	4	4	0
	12	3	3	0
IV	50	5	5	0
	25	5	5	0
	12	5	5	0
V	50	5	5	0
	25	5	5	0
	12	5	4	0

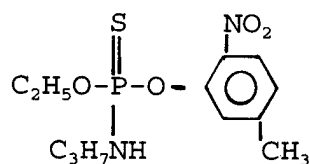
Patentansprüche

1. Amidothionophosphorsäureester der Formel



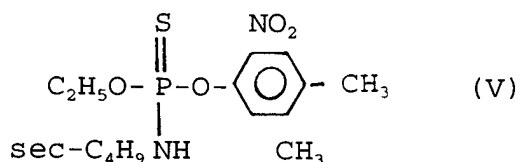
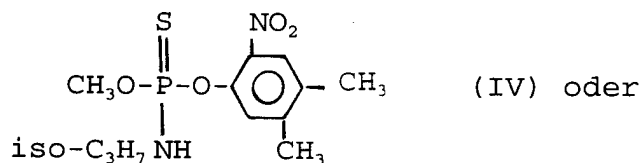
worin
 R^1 einen Alkylrest mit 3 oder 4 C-Atomen,
 R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
 X einen Methylrest und
 n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,

wobei die Verbindung der Formel



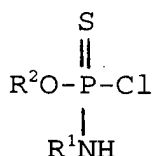
ausgeschlossen ist.

2. Amidothionophosphorsäureester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es solche der Formel

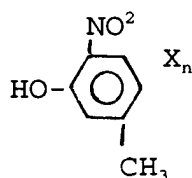


sind.

3. Verfahren zur Herstellung eines Amidothionophosphorsäureesters der Formel (1), wie in Anspruch 1 definiert, dadurch gekennzeichnet, daß ein Thionophosphorsäurechlorid der Formel



worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Nitrophenol der Formel



worin X und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines säurebindenden Mittels umgesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel Acetonitril oder Propionitril verwendet werden.
5. Herbizides Mittel, das als Wirkstoff ein Amidothionophosphorsäureester der Formel (1), wie in Anspruch 1 definiert, und gegebenenfalls Zusatzstoffe enthält.
6. Herbizides Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusatzstoffe feste Trägerstoffe und/oder Lösungsmittel enthält.
7. Herbizides Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Zusatzstoffe oberflächenaktive Stoffe, Dispergiermittel oder Emulgiermittel enthält.
8. Herbizides Mittel nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form eines benetzbaren Pulvers, Granulats, Ölsprühmittel oder Emulsionskonzentrat verwendet wird.
9. Herbizides Mittel in Form eines Emulsionskonzentrats, das folgende Zusammensetzung aufweist:

10 bis 30 Gew.%	eines Amodothionophosphorsäureesters der Formel (1), wie in Anspruch 1 definiert, als Wirkstoff
50 bis 70 Gew.%	Cyclohexanon als Lösungsmittel und
10 bis 20 Gew.%	Polyethylenglykolether als Emulgator
10. Verfahren zur Herstellung eines Emulsionskonzentrats nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Amidothionophosphorsäureester der Formel (1), wie in Anspruch 1 definiert, in einem Lösungsmittel, wie Cyclohexanon gelöst wird, und mit einem Emulgator, wie Polyethylenglykolether, vermischt wird.
11. Herbizides Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung

5 bis 10 Gew.%	Fettalkohole oder Fettsäureester als Spreitmittel
----------------	---

aufweist.
12. Herbizides Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettalkohole oder Fettsäureester Isopropylmyristat oder Isopropylpalmitat verwendet wird.
13. Herbizides Mittel nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung 0,5 bis 1 Gew.% eines stabilisierenden Mittels aufweist.

14. Herbizides Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als stabilisierendes Mittel 2-Nitrobenzoesäure verwendet wird.
15. Verwendung des Amidothionophosphorsäureesters der Formel (1), wie in Anspruch 1 definiert, oder des herbiziden Mittels nach einem der Ansprüche 5 bis 9 oder 11 bis 14, gegebenenfalls im Gemisch mit Fungiziden und/oder Insektiziden und/oder Düngemitteln zur Behandlung von Agrarflächen.
16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Menge von 0,5 bis 5 kg Wirkstoff pro Hektar (kg/ha) bei der Behandlung eingesetzt wird.
17. Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut, wobei der Amidothionophosphorsäureester der Formel (1), wie in Anspruch 1 definiert, oder des herbiziden Mittels nach einem der Ansprüche 5, 9 oder 11 bis 14 gegebenenfalls im Gemisch mit Fungiziden und/oder Insektiziden und/oder Düngemitteln vor dem Auflaufen (Keimen) der Nutzpflanzen oder vor dem Keimen des Unkrauts auf die Agrarflächen ausgebracht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Unkraut um die der Grasfamilie zugehörigen Unkrautarten oder um breitblättrige Unkrautarten handelt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als herbizides Mittel das gegebenenfalls mit Wasser verdünnte Emulsionskonzentrat nach einem der Ansprüche 9 oder 11 bis 14 verwendet wird.
20. Verfahren zur Bekämpfung von Unkraut im Reisanbau, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls mit Wasser verdünntes Emulsionskonzentrat nach einem der Ansprüche 9 oder 11 bis 14 als herbizides Mittel in Kulturen von verpflanztem oder naß gesätem Reis auf die Wasseroberfläche aufgegeben wird.

Kommentar:

zu Anspruch 1:

Nach der Entscheidung "Xanthine" sind bei einer Verbindung, die zwei Variablen aufweist, wie zwei Substituentengruppen, nicht alle denkbaren Variationen offenbart.

Ein Disclaimer ist gemäß der Rechtsprechung dann zugelassen, wenn der verbleibende Gegenstand im Anspruch anders nicht knapper und präziser durch positive technische Merkmale definiert werden kann.

Disclaimer ist nur Abgrenzung in bezug auf Neuheit möglich, hier zum Beispiel 2 von Dokument III.

zu Anspruch 3:

Da in Dokument III ein dreistufiges Verfahren beschrieben ist, ist das einstufige Verfahren sowohl neu als auch erfinderisch auch in bezug auf den gemäß Beispiel 2 von (III), der in Anspruch 1 abgeschlossen ist.