

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1992

PRÜFUNGSaufGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- Anweisungen an die Bewerber 92/B(C)/d/1
- Beschreibung der Anmeldung 92/B(C)/d/2-10
- Patentansprüche 92/B(C)/d/11-12
- Bescheid 92/B(C)/d/13-14
- Dokument IV (Stand der Technik) 92/B(C)/d/15-16
- Dokument V (Stand der Technik) 91/B(C)/d/17-19
- Dokument II (Stand der Technik) 92/B(C)/d/20-21
- Dokument III (Stand der Technik) 92/B(C)/d/22-23

ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte bei der nunmehr durchzuführenden Prüfungsarbeit davon aus, daß eine europäische Patentanmeldung für alle Vertragsstaaten mit den beigefügten Unterlagen(*) eingereicht worden ist, und daß das Europäische Patentamt den beigefügten amtlichen Bescheid erlassen hat.

Setzen Sie bitte die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraus und gehen Sie bei der Beantwortung von diesen Angaben aus. Ob und inwieweit Sie diese Angaben verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht nun darin, eine Erwiderung auf den amtlichen Bescheid auszuarbeiten. Die Erwiderung sollte als Schreiben an das EPA abgefaßt sein und gegebenenfalls als Anlage einen geänderten Anspruchssatz enthalten. Die Beschreibung sollte allerdings selbst dann nicht geändert werden, wenn Änderungen zweckmäßig wären.

Die Ansprüche sollten den größtmöglichen Schutzzumfang bieten und gleichzeitig den Anforderungen des Übereinkommens gerecht werden. In Ihrer Erwiderung sollten Sie zumindest die Gründe für die Patentierbarkeit des unabhängigen Anspruchs oder der unabhängigen Ansprüche angeben.

Falls Sie in Ihrer Erwiderung vorschlagen, einen Teil der Anmeldung zum Gegenstand einer oder mehrerer Teilanmeldungen zu machen, sollten Sie zumindest einen Vorschlag für die Fassung des unabhängigen Anspruchs oder der unabhängigen Ansprüche der Teilanmeldung machen und auch die Gründe für die Patentierbarkeit dieses Anspruchs bzw. dieser Ansprüche angeben.

Zusätzlich zu Ihrer ausgearbeiteten Lösung können Sie - dies ist jedoch nicht obligatorisch - auf einem gesonderten Blatt die Gründe für die gewählte Form der Lösung angeben, z.B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht erwähnt bzw. vorgezogen haben. Derartige Angaben sollten jedoch kurz sein.

Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die - nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung - ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

Unterschiedliche Anspruchssätze für Staaten, die Vorbehalte nach Artikel 167(2) EPÜ gemacht haben, sind nicht erforderlich.

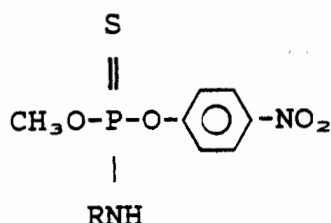
*) Diese Unterlagen stellen nicht notwendigerweise die einzige und beste Lösung der in Prüfungsaufgabe A (Chemie) gestellten Aufgabe dar.

Beschreibung der Anmeldung

Die Erfindung betrifft Amidothionophosphorsäureester, ihre Herstellung und Verwendung. Sie bezieht sich auch auf herbizide Mittel zum Einsatz im Anbau von Kulturpflanzen. Diese herbiziden Mittel enthalten als Wirkstoff einen Amidothionophosphorsäureester der 5 weiter unten angegebenen Formel.

Aus Dokument II ist bereits bekannt, daß gewisse Amidothionophosphorsäureester der allgemeinen Formel

10



15

wie z.B. die Verbindung O-Methyl-N-isopropylamido-O-(4-nitrophenyl)-thionophosphorsäureester, als herbizid wirksame Stoffe verwendet werden können. Zur Erzielung einer guten Wirkung müssen die bekannten herbiziden Mittel in einer verhältnismäßig großen 20 Menge eingesetzt werden. Infolge der hohen Konzentration wird dabei aber häufig eine gewisse Phytotoxizität gegenüber den Nutzpflanzen festgestellt.

Aufgabe der Erfindung ist es, Mittel zur Behandlung von Agrarflä- 25 chen bereitzustellen, die in geringen Mengen wirksam als Herbizid angewandt werden können und die vorgenannten Nachteile nicht aufweisen.

30

35

Zur Lösung dieser Aufgabe wurden nun überraschenderweise Verbindungen gefunden, die bei niedriger Konzentration eine wesentlich größere herbizide Wirksamkeit als die bekannten Verbindungen aufweisen. Diese Verbindungen sind Amidothionophosphorsäureester, deren Nitrogruppe an der Phenylgruppe die 2-Stellung einnimmt und deren Phenylgruppe weiterhin entsprechend der nachstehenden Formel durch einen oder mehrere Methylreste substituiert ist. Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen der Formel



15 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.

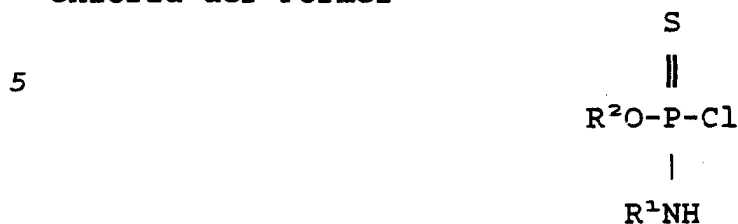
20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine überraschend geringe Phytotoxizität gegenüber Kulturpflanzen und sind zudem für Säugtiere untoxisch.

Gegenstand der Erfindung sind daher herbizide Mittel, die neben
25 üblichen Zusatzstoffen mindestens einen Amidothionophosphorsäureester obiger Formel als Wirkstoff enthalten.

In der Literatur ist bisher lediglich eine Verbindung erwähnt, die dieser Formel entspricht, nämlich O-Ethyl-N-propylamido-O-(2-nitro-
30 5-methylphenyl)thionophosphorsäureester (Dokument III), die zur Modifikation von Kunstharzen oder als Zusatz für Hochdruck-Öle eingesetzt wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen obiger Formel mit
35 Ausnahme der Verbindung, worin R^1 der Propylrest, R^2 der Ethylrest und n Null ist.

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein Herstellungsverfahren vorgenannter Verbindungen, gemäß dem man ein Thionophosphorsäurechlorid der Formel



10 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) reagieren läßt. Die Reaktion wird in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines säurebindenden Mittels durchgeführt.

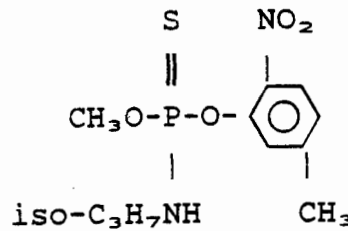
20 Als organische Lösungsmittel eignen sich viele aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder andere polare aprotische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Methylenchlorid, und Dioxan. Besonders bewährt haben sich jedoch niedrigere aliphatische Nitrile, vorzugsweise solche mit Siedepunkten bis 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.

30 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, beispielsweise 2 bis 5 Stunden. Nach erfolgter Reaktion wird das Lösungsmittel vorzugsweise 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.

Beispiele von erfindungsgemäßen Amidothionophosphorsäureestern obiger Formel, bei deren Verwendung als Wirkstoff zur Unkrautbekämpfung besonders gute Resultate erzielt wurden, sind

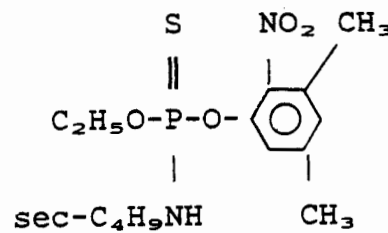
5

(I)



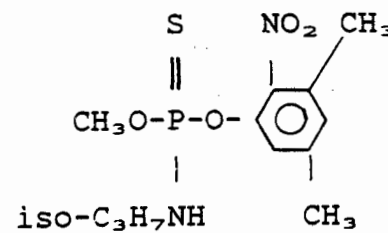
10

(II)



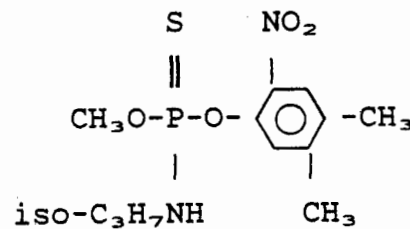
15

(III)



20

(IV)

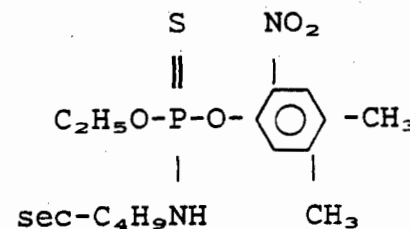


25

und

30

(V)



35

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

Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kann eine Vielzahl von Unkräutern äußerst wirksam bekämpft werden.

Die Unkrautbekämpfung ist vor allem dann sehr effektiv, wenn das
5 Herbizid schon vor dem Auflaufen (Keimen) der Nutzpflanzen oder
aber vor dem Keimen des Unkrauts auf die Agrarflächen ausgebracht
wird. Gute Wirksamkeit wird z.B. schon bei Mengen von 0,5 bis
5 kg/ha beobachtet.

10 Unkräuter, die erfolgreich mit den erfindungsgemäßen herbiziden
Mitteln bekämpft werden können, sind die der Grasfamilie zugehören-
den Unkrautarten wie Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*), großes
Fingergras (*Digitaria sanguinalis*), grüner Fuchsschwanz (*Setaria*
viridis), aber auch die breitblättrigen Unkrautarten wie der ge-
15 wöhnliche Portulak (*Portulaca oleracea*), der gewöhnliche weiße Gän-
sefuß (*Chenopodium album*), *Monochoria* und die Vogelmiere (*Stellaria*
media).

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

Die erfindungsgemäßen Verbindungen kommen zweckmäßigerweise in ei-
ner geeigneten Formulierung zur Anwendung.

30 In Betracht kommt vor allem die Anwendung als benetzbares Pulver,
Granulat, Ölsprühmittel oder Emulsionskonzentrat. Diese Formulie-
rungen werden durch Vermischen des Wirkstoffes mit Zusatzstoffen,
z.B. festen Trägerstoffen und/oder Lösungsmitteln, hergestellt.
Vorteilhaft werden dabei auch oberflächenaktive Stoffe,

35

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.

5

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

Zur Herstellung eines solchen Emulsionskonzentrats werden die Ver-
15 bindungen in einem der vorgenannten 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.

20 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,
- 25 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.
30 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.

35

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
5 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.

10

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

15

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

20 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 be-
25 deckt. 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:

30

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

35

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

- 5 0: keine nennenswerte Schädigung
- 1: geringfügige Schädigung
- 2: leichte Schädigung
- 3: mäßige Schädigung
- 4: schwere Schädigung
- 10 5: vollständige Abtötung

Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2 (Anwendung bei Unterwasserbedingungen)

15 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 gestellt. Am
20 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 Tabel-
25 le 2 angegeben.

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

35

Tabelle 1

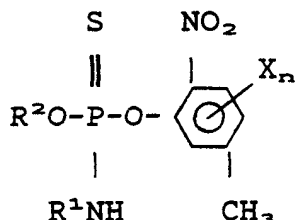
Test-Verbindung	Menge an Wirkstoff g/ar	Wirkung auf				
		Hühnerhirse	großes Fingergras	Portula. oleracea	Monochoria	Rettich
I	50	5	5	5	5	0
	22	4	5	4	4	0
	8	3	3	4	3	0
II	50	5	4	5	5	0
	22	5	3	4	5	0
	8	4	3	3	3	0
III	50	5	5	5	5	0
	22	5	4	4	4	0
	8	3	3	3	3	0
IV	50	5	5	5	5	0
	22	5	5	5	5	0
	8	5	5	4	5	0
V	50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

Tabelle 2

Test-Verbindung	Menge an Wirkstoff g/ar	Hühnerhirse	Wirkung auf	
			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

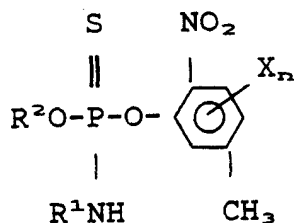
Patentansprüche

1. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es neben üblichen Zusatzstoffen als herbizid wirksame Verbindung mindestens einen Amidothionophosphorsäureester der Formel



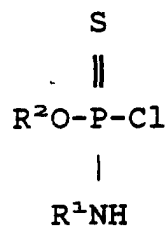
enthält, worin R^1 einen Alkylrest mit 3 oder 4 C-Atomen, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X einen Methylrest und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeuten.

2. Herbizides Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel in Form eines benetzbaren Pulvers, Granulats, Ölsprühmittels oder eines Emulsionskonzentrats vorliegt.
3. Herbizides Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionskonzentrat neben dem herbiziden Wirkstoff mindestens ein oberflächenaktives Mittel und ein Lösungsmittel enthält.
4. Verbindung entsprechend der allgemeinen Formel

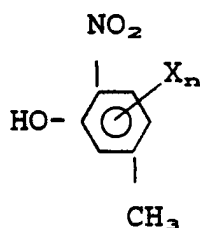


worin R^1 einen Alkylrest mit 3 oder 4 C-Atomen, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X einen Methylrest und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeuten, ausgenommen eine Verbindung in der R^1 der Propylrest, R^2 der Ethylrest und n Null ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines Amidothionophosphorsäureesters gemäß der Formel in Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Thionophosphorsäurechlorid der Formel



mit einem Nitrophenol der Formel



wobei R^1 , R^2 , X und n die obigen Bedeutungen besitzen, in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines säurebindenden Mittels reagieren läßt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Acetonitril oder Propionitril eingesetzt wird.
7. Verwendung von Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 1 zur Behandlung von Agrarflächen.

Bescheid

1. Dokument IV beschreibt Mittel zur Bekämpfung pflanzenschädlicher Fadenwürmer, insbesondere in der Landwirtschaft, die als aktiven Bestandteil eine Verbindung entsprechend der in Anspruch 1 angegebenen Formel enthalten. Zwar bezieht sich der vorliegende Anspruch auf ein herbizides Mittel, doch die Zusammensetzung des Mittels als solches ist aus Dokument IV bekannt und daher nicht mehr neu. Dieser Anspruch ist daher nach Artikel 52 (1), 54 (1) und (2) EPÜ nicht gewährbar.
2. Auch der Einsatz des bekannten Mittels als Emulsionskonzentrat ist aus Dokument IV, insbesondere aus dem Beispiel, bereits bekannt, so daß auch die Ansprüche 2 und 3 wegen fehlender Neuheit nicht gewährbar sind.

Abgesehen von Dokument IV zeigt überdies Dokument II, daß der Einsatz herbizider Wirkstoffe dieser oder ähnlicher Struktur generell in Formulierungen, wie sie in Anspruch 2 genannt sind, üblich und dem Fachmann geläufig sind. Anspruch 2 erfüllt daher auch nicht die Erfordernisse der Artikel 52 (1) und 56 EPÜ.

3. Das Beispiel des Dokuments IV nennt ausdrücklich die in der vorliegenden Beschreibung durch die Formeln (I) und (II) beschriebenen Verbindungen [Formulierungen (A) und (B) des Beispiels]. Die Verbindungen der Formeln (IV) und (V) sind explizit im experimentellen Teils des Dokuments V offenbart. Anspruch 4 erfüllt daher nicht die Erfordernisse der Art. 52 (1), 54 (1) und (2) EPÜ.
4. Das Verfahren gemäß den Ansprüchen 5 und 6 ist ebenfalls aus Dokument V, insbesondere dem experimentellen Teil bekannt. Auch diese beiden Ansprüche sind daher wegen mangelnder Neuheit nicht gewährbar.

5. Dokument IV beschreibt auch die Verwendung von Verbindungen, die der Formel in Anspruch 1 entsprechen, zur Behandlung von Agrarflächen. Anspruch 7 ist daher wegen mangelnder Neuheit nicht gewährbar (Art. 52 (1), 54 (1) und (2) EPÜ).
6. Sofern der Anmelder innerhalb der Offenbarung der vorliegenden Anmeldung noch etwas Patentfähiges sehen kann, so sollten ein oder mehrere entsprechende Ansprüche eingereicht werden.
7. Im zugehörigen Antwortschreiben sollte zusätzlich einerseits der Unterschied zwischen dem Stand der Technik und dem oder den wesentlichen Merkmalen der Anmeldung und andererseits deren Bedeutung angegeben werden, so daß die gegenüber diesem Stand der Technik zu lösende Aufgabe und ihre Lösung klar verständlich wird.

DOKUMENT IV (Stand der Technik)

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel auf der Basis alkylsubstituierter Amido-nitrophenyl-thionophosphorsäureester, das insbesondere in der Landwirtschaft zur Bekämpfung pflanzenschädlicher Fadenwürmer (Nematoden) eingesetzt wird.

5

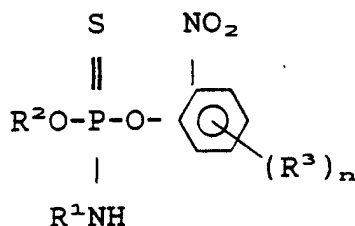
Solche Fadenwürmer sind im allgemeinen im Erdreich von Kulturpflanzen zu finden und werden daher durch Nematizide z.B. auf Basis gemischter Alkyl- und Phenylester der Amido-thionophosphorsäure bekämpft. Allerdings läßt die Wirkung dieser Stoffe im
10 allgemeinen sowohl bei vor- als auch nachauflaufendem Einsatz noch zu wünschen übrig.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der vorgenannten Art, in denen die Phenylestergruppe in 2-Stellung durch einen Nitrorest und
15 überdies durch einen oder mehrere kurz-kettige Alkylreste (insbesondere 1 oder 2 Methyl- und/oder Ethylreste) substituiert ist, von denen einer die 5-Stellung am Phenylrest einnimmt, eine deutlich größere nematizide Wirksamkeit aufzeigen als die bisher bekannten Verbindungen.

20

Die erfindungsgemäßen und besonders gut nematizid wirkenden Verbindungen entsprechen der Formel

25



30

wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander jeweils Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, R^3 Methyl oder Ethyl und $n = 1 - 4$ sind.

35

Vorzugsweise kommen als Wirkstoffe solche Verbindungen in Betracht, in denen R^1 der Isopropylrest, R^2 und R^3 jeweils ein Methylrest, bzw. R^1 der Isopropylrest, R^2 der Methyl und R^3 der Ethylrest sind.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe werden zweckmäßigerweise als Emulsionskonzentrate formuliert, welche (a) 10 - 40 Gew.% Wirkstoff

(b) 40 - 60 Gew.% eines Lösungsmittels, z.B. Cyclohexanon, und
(c) 15 - 40 Gew.% Emulgator enthalten, wobei sich die Komponenten
(a), (b) und (c) immer zu 100% ergänzen. Daneben können dem Konzentrat noch geringe Mengen anderer üblicher Zusätze wie Spreitmittel
5 und Stabilisatoren zugesetzt werden. Ein derartiges Konzentrat läßt sich zur Anwendung zum einen gut mit Wasser verdünnen und gestattet zum anderen durch den hohen Emulgatorgehalt eine gute Benetzung der Bodenteilchen. Das Konzentrat wird nach Verdünnung mit Wasser auf
10 allgemeinen genügen Mengen von 1 bis 6 kg Wirkstoff/ha zur wirksamen Bekämpfung der Nematoden. Die Wirkstoffe können ganzjährig eingesetzt werden.

Ähnlich gute Erfolge erreicht man mit benetzbaren Pulvern, Granu-
15 laten und Ölsprühmitteln, die die vorstehenden Verbindungen als Wirkstoffe enthalten.

Beispiel

20 Es wurden zwei Formulierungen in Form von Emulsionskonzentraten hergestellt. So wurden 2,5 kg Wirkstoff in 4,5 kg Cyclohexanon gelöst und die Lösung dann mit 3,0 kg Polyethylenglykolether versetzt. Beide Formulierungen wurden vor ihrem Einsatz auf das Zehnfache mit Wasser verdünnt und dann auf den verseuchten Boden
25 aufgesprüht. In Formulierung (A) wurde als Wirkstoff O-(2-Nitro-5-methylphenyl)-O-methyl-N-isopropylamidothionophosphat, in Formulierung (B) O-(2-Nitro-3,5-dimethylphenyl)-O-ethyl-N-sec-butylamidothionophosphat eingesetzt. Beim Einsatz von Formulierung (A) wurden bei einer Wirkstoffmenge von 3,2 kg/ha die Nematoden voll-
30 kommen abgetötet, bei Formulierung (B) bei 3,6 kg/ha. Die 80%ige Reduzierung des Befalls wurde bei 1,8 bzw. 2,1 kg/ha gefunden.

DOKUMENT V (Stand der Technik)

Im Rahmen unserer Untersuchungen organischer Schwefelphosphorverbindungen haben wir ein neues Verfahren zur Herstellung substituierter Amidothionophosphorsäureester gefunden, insbesondere von Nitrophenylestern von O-Alkyl-N-alkylamidothionophosphorsäuren. Die
5 Verbindungen werden dadurch hergestellt, daß ein O-Alkyl-N-alkylamidothionophosphorsäurehalogenid der Formel



mit einem substituierten 2-Nitrophenol zur Reaktion gebracht wird.
15 In der obigen Formel bedeuten R^1 einen Alkylrest mit im allgemeinen 1 bis 8 C-Atomen, R^2 einen Alkylrest mit im allgemeinen 1 bis 4 C-Atomen und Hal ein Halogenatom, insbesondere Chlor oder Brom. Das Nitrophenol ist am Phenylkern durch einen bis drei C_1 - bis C_4 -Alkylreste (R^3) substituiert. Diese Symbole gelten auch für die
20 weiteren Formeln. Bei einfach substituierten 2-Nitrophenolen ist der Alkylrest R^3 , hier ist insbesondere Methyl zu nennen, üblicherweise para-gebunden, also in 4-Stellung des Phenolringes.

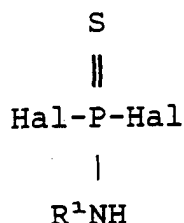
Das Phenol kann als solches oder als Alkali- bzw. Ammoniumphenolat
25 eingesetzt werden. Wenn das freie Phenol verwendet wird, wird dem Reaktionsgemisch ein säurebindendes Mittel, z.B. Kaliumcarbonat,

30

35

oder eine organische Base, z.B. ein tertiäres Amin wie Pyridin, Trimethylamin oder Triethylamin, zugesetzt.

Eine Variation der Herstellungsmöglichkeiten besteht darin, daß man erst ein substituiertes Alkylaminophosphorsulfid-dihalogenid der Formel



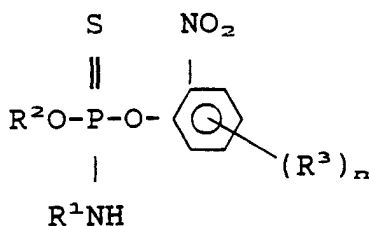
10

mit ungefähr stöchiometrischen Mengen des oben beschriebenen Nitrophenols umgesetzt und das Reaktionsprodukt dann mit einem Alkali-
15 metallalkoholat $\text{M}'\text{O}-\text{R}^2$ reagieren läßt.

Beide Reaktionen werden am besten in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Als Beispiele hierfür kommen insbesondere aliphatische und aromatische Halogenkohlenwasserstoffe wie Methy-
20 lenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, aber auch Acetonitril in Frage.

Als besonders günstiger Temperaturbereich für die obigen Reaktionen hat sich zum Beispiel der Bereich von $40-70^\circ\text{C}$ erwiesen. Darunter
25 verlängert sich die Reaktionszeit und der Umsatz nimmt ab, oberhalb müssen Vorsichtsmaßnahmen gegen Verdampfen einiger Bestandteile der Reaktionsmischung getroffen werden. Es muß in jedem Falle unter Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet werden.

30 Die so erhaltenen Produkte, die am besten noch durch Säulenchromatographie gereinigt werden, besitzen die folgende Struktur

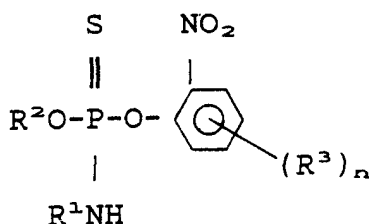


35

(mit $n = 1$ bis 3).

Experimenteller Teil

- I. 76g 2-Nitro-4-methylphenol (0,5 mol) wurden in 400ml Acetonitril gelöst. Dann wurden der Lösung 8 g wasserfreies Kaliumcarbonat zugesetzt. Unter kräftigem Rühren und Erhitzen auf 60°C wurden dann 101g O-Ethyl-N-isopropylamidothionophosphorsäurechlorid (0,5 mol) hinzugefügt. Nachdem das Reaktionsgemisch 3h auf 60°C gehalten worden war, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Gemisch in Eiswasser gegossen. Die abgeschiedene ölige Substanz wurde anschließend in Benzol gelöst, von der wäßrigen Phase getrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Benzol wurde danach durch Vakuumdestillation entfernt. Man erhielt so 127g O-(2-Nitro-4-methylphenyl)-O-ethyl-N-isopropylamidothionophosphat (I), das durch Kernresonanzspektroskopie identifiziert wurde.
- 15 II. Analog wurden in ähnlichen Ausbeuten O-(2-Nitro-4.5-dimethylphenyl)-O-methyl-N-isopropylamidothionophosphat (II), O-(2-Nitro-4.6-dimethylphenyl)-O-methyl-N-isopropylamidothionophosphat (III) und O-(2-Nitro-4.5-dimethylphenyl)-O-ethyl-N-sec-butylamidothionophosphat (IV) erhalten, wobei als säurebindende Mittel Trimethylamin, Triethylamin bzw. Pyridin verwendet wurden.

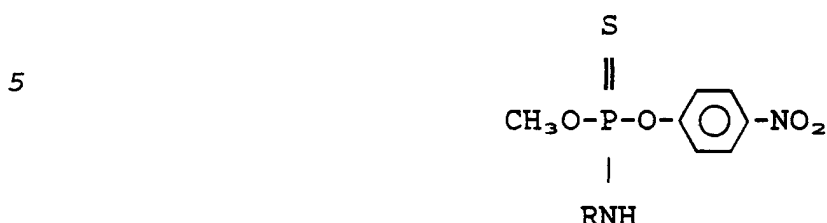


	R ¹	R ²	R ³	n	Stellung am Phenylring
I	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	CH ₃	1	4
II	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	2	4.5
III	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	2	4.6
IV	s-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃	2	4.5

DOKUMENT II (Stand der Technik)

(das Dokument war identisch bereits in Prüfungsaufgabe A enthalten)

Die Erfindung betrifft die Bereitstellung neuer Herbizide, die als Wirkstoff eine Verbindung der folgenden Strukturformel enthalten



10 worin R ein Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet.

Diese mit einer Nitrogruppe an der Phenylgruppe substituierten Derivate der Amidothionophosphorsäure haben als Herbizide ein breiteres Wirkungsspektrum als bekannte ähnliche Verbindungen.

15

Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Herbizide in einer mäßig großen Wirkstoffdosierung von etwa 6 bis 8 kg/ha wird das Wachstum vieler breitblättriger Unkrautarten und Grasarten sehr stark gehemmt, während irgendeine Schädigung der Kulturpflanzen wie Reis, Soja, 20 Hülsenfrüchte und Baumwolle dabei nicht beobachtet wurde. Um das Wachstum der Unkrautarten vollständig zu unterdrücken und eventuell jedes Unkraut auszurotten, muß das herbizide Mittel in einer Wirkstoffmenge von etwa 10 bis 15 kg/ha eingesetzt werden. Eine gewisse Phytotoxizität gegenüber Nutzpflanzen kann dabei allerdings 25 auftreten, weswegen eine solche Konzentration vorzugsweise im Vorauflaufverfahren zur Anwendung kommt.

Ihre beste Wirkung zeigen die erfindungsgemäßen Herbizide im

30

35

allgemeinen, wenn sie vor dem Keimen des Unkrauts ausgebracht werden. Die reguläre Keimung der Unkrautsamen wird dann verhindert.

Der Wirkstoff entsprechend obiger Formel kann in Form von Stäubemitteln, Granulaten oder in wäßriger Form, als Lösung oder Dispersion, zur Anwendung kommen.

Beispiel 1

10 20 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Verbindung O-Methyl-N-isopropylamido-O-(4-Nitrophenyl)-thionophosphorsäureester wurden mit 75 Gew.-Teilen Bentonit und 5 Gew.-Teilen Natriumalkylbenzolsulfonat durch Mischen und Mahlen zu einem benetzbaren Pulver verarbeitet, das dann nach Vermischung mit Wasser zur Anwendung 15 kommt.

Beispiel 2

200 g der gleichen Verbindung wie in Beispiel 1 wurden unter Erhitzen in Xylol gelöst. Die Lösung wurde dann auf Tongranulate aufgesprüht, so daß ein Granulat mit 10% Wirkstoff erhalten wurde.

Beispiel 3

25 Mit den in den Beispielen 1 und 2 bereiteten herbiziden Mitteln wurden Gewächshausversuche durchgeführt. Es wurde dabei festgestellt, daß bei einer Wirkstoffdosis von 6 bis 7 kg/ha das Wachstum von Unkräutern wie wildem Hafer (*avena fatua*), Senfkraut (*sinapsis alba*) und, in etwas geringerem Maße, von Hirse weitgehend gehemmt 30 wurde, während die Nutzpflanzen Mais und Sojabohnen nicht geschädigt wurden.

DOKUMENT III (Stand der Technik)

(das Dokument war identisch bereits in Prüfungsaufgabe A enthalten)

Die Erfindung betrifft Derivate der Amidothionophosphorsäure der allgemeinen Strukturformel



10 wobei R^1 Wasserstoff oder einen Methylrest, R^2 einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und das eine X einen Nitrorest und das andere X Wasserstoff oder einen Methylrest bedeuten.

15 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen läßt man ein in 2- oder 5-Stellung durch eine Nitrogruppe substituiertes Phenol, das in der nicht durch die Nitrogruppe besetzten 2- bzw. 5-Stellung gegebenenfalls zusätzlich durch eine Methylgruppe substituiert ist, mit Phosphorthiochlorid reagieren. Dieses Zwischenprodukt setzt man
20 in zwei aufeinanderfolgenden Stufen zunächst mit einem niederen aliphatischen Alkohol und dann mit einem primären oder sekundären Amin um.

Die so hergestellten Verbindungen werden insbesondere zur Modifi-
25 zierung von Kunstharzen und als Zusatz für Hochdruck-Öle eingesetzt.

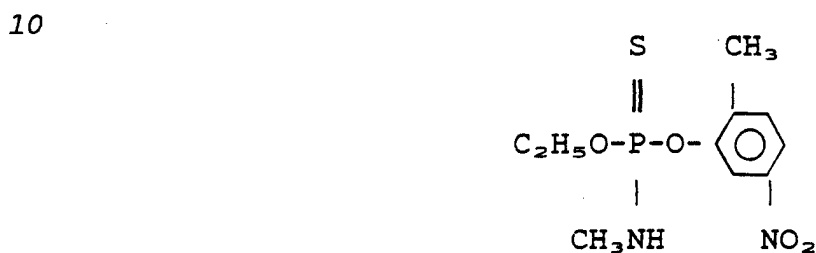
Es wurde übrigens festgestellt, daß Verbindungen der oben angegebenen allgemeinen Formel, die in 5-Stellung der Phenylgruppe eine
30

35

Methylgruppe tragen, weniger günstige Gebrauchseigenschaften zeigen.

Beispiel 1

5
1 mol 2-Methyl-5-Nitrophenol wurde mit 1 mol Phosphorthiochlorid zum O-(2-Methyl-5-nitrophenyl)-thionophosphordichlorid umgesetzt, welches anschließend zunächst mit 2 mol Ethanol verestert und dann mit 1 mol Methylamin zum Produkt folgender Formel amidiert wurde:



Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit den Abänderungen, daß das einge-
20 setzte Phenol durch 2-Nitro-5-methylphenol und Methylamin durch Propylamin ersetzt wurden. Das so erhaltene Produkt hatte die Formel



30 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 2-Nitrophenol als Ausgangsverbindung eingesetzt wurde. Das so erhaltene Produkt hatte die Formel

