

(12) **Ausschließungspatent**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

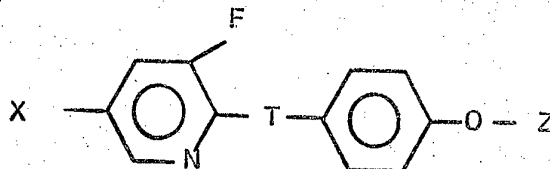
(19) **DD** (11) **217 694 A5**4(51) **A 01 N 43/40**
A 01 N 31/14
A 01 N 37/02**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) **AP A 01 N / 257 404 5**(22) **01.12.83**(44) **23.01.85**(71) **siehe (73)**(72) **Johnston, Howard; Troxell, Lillian H., US**(73) **The Dow Chemical CO, Midland, Michigan 48640, US**(54) **Herbizide Zusammensetzung**

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Zusammensetzungen mit einem Gehalt an Pyridinyloxy-phenoxy-alkansäuren, Pyridinyl-thio-phenoxy-alkansäuren, Derivaten davon und verwandten Verbindungen für die preemergente und postemergente Anwendung in der Landwirtschaft bei der Kontrolle grasartiger Unkräuter. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit stärkerer herbizider Wirkung. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den herbiziden Zusammensetzungen neue Pyridyl-(oxy/thio)-phenoxy-Verbindungen der Formel, worin beispielsweise bedeuten: X CF₃, CHF₂, CClF₂, Br oder Cl; T O oder S; Z einen organischen Anteil, der N-, O- oder S-Atome enthält oder ein metallisches, Ammonium- oder organisches Aminkation und hydrolysiert ist oder sein kann und/oder oxidiert in Pflanzen oder dem Boden zu einem Carboxyanteil, der in undissozierter und/oder dissozierter Form vorliegt.

Formel

**ISSN 0433-6461****56 Seiten**

Berlin, den 18. 4. 84

AP A 01 N/257 404 5

63 257 18

Herbizide Zusammensetzungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft

- a) neue Pyridyl-(oxy/thio)-phenoxy-Verbindungen,
- b) herbizide Zusammensetzungen dieser neuen Verbindungen und
- c) Verfahren zur Verwendung dieser Verbindungen für die präemergente und postemergente Kontrolle von grasartigem Unkraut sowohl in Nichtgetreidegebieten als auch in Anwesenheit von gewissen wertvollen Getreiden, Feldfrüchten wie Sojabohnen, Baumwolle und Weizen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das BE-PS 834 495, erteilt am 02. 02. 1976, wie auch die dazu äquivalente DE-OS Nr. 2 546 251, die am 29. 04. 1976 veröffentlicht wurde, beschreiben 2-(4-pyridinyl-2-oxy)-phenoxy)-alkansäuren, Salze und Ester mit einer Halogensubstitution in den 3- und/oder 5-Ring-Positionen im Pyridinring. Spätere Literaturstellen, z. B. die 2 026 865 offenbaren solche Verbindungen, die Trifluormethyl-substituiert sind am Pyridinring und die EP-PS 0 002 800 beschreibt den verbesserten Effekt der D-stereoisomeren dieser Verbindungen.

- 2 -

Eine Vielzahl herbizider Verbindungen, die substituierte Pyridyl- und Phenoxyanteile enthalten, die über eine bivalente -O- und -S- verbunden sind, sind in der Technik beschrieben. Beispielsweise beschreiben US-PS 4 046 553; 4 317 913; 4 267 336; 4 213 774; 4 324 627 und 4 309 547 und EP-PS 483 solche Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Zusammensetzungen, die sie enthalten und Verfahren zur Verwendung dieser Zusammensetzungen. Im allgemeinen sind die Anteile, die an die entsprechenden -O-Gruppen des Phenoxyrestes in den herbiziden Verbindungen gebunden sind, die in diesen Referenzen beschrieben sind, auch anwendbar als monovalente organische Reste, die durch Z in der Formel für die oben angeführten neuen Verbindungen dargestellt sind und diese Verbindungen können, wenn das entsprechende Pyridinstartmaterial gegeben ist, hergestellt werden nach Verfahren, die in dem oben erwähnten Stand der Technik beschrieben sind und können verwendet werden in Zusammensetzungen, wie im Stand der Technik beschrieben.

Ziel der Erfindung

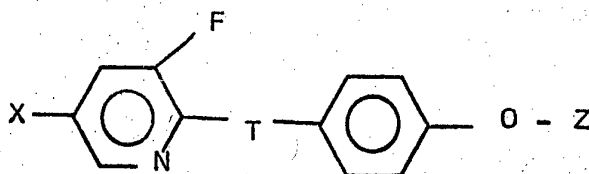
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen mit stärkerer herbizider Wirkung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit größerer herbizider Wirksamkeit, als sie bei bekannten Substanzen gleicher Wirkungsrichtung vorliegt, aufzufinden.

- 3 -

Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den herbiziden Zusammensetzungen neue Pyridyl-(oxy/thio)-phenoxy-Verbindungen mit herbizider Aktivität aufgewandt, die die folgende allgemeine Formel haben



worin

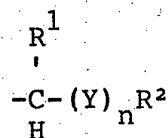
X CF_3 , CHF_2 , CClF_2 , Br oder Cl bedeutet;

T O oder S bedeutet; und

Z ein organischer Anteil ist, der N-, O- oder S-Atome enthält oder ein metallisches, Ammonium- oder organisches Aminkation ist und hydrolysiert ist oder sein kann und/oder oxidiert in Pflanzen oder dem Boden zu einem Carboxyanteil, der in undissoziierter und/oder dissoziierter Form vorliegt.

Die Erfindung ist auch gerichtet auf neue Stereoisomere dieser Verbindungen, die R-Isomere mit außergewöhnlicher Aktivität.

Z-Anteile schließen unter anderem ein, ohne darauf zu beschränken:



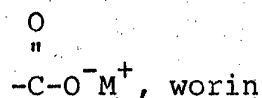
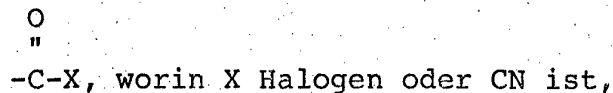
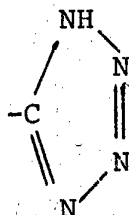
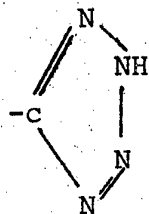
worin

Y eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet,

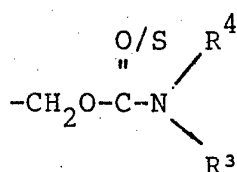
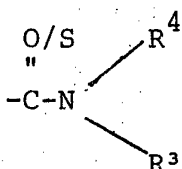
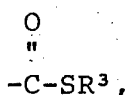
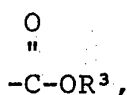
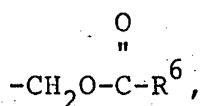
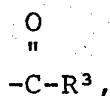
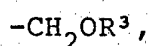
n 0 oder 1 bedeutet,

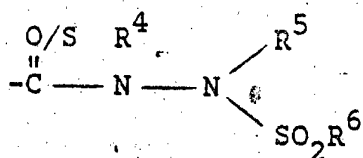
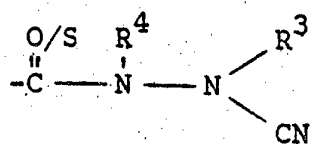
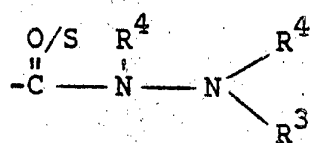
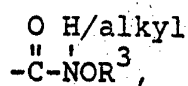
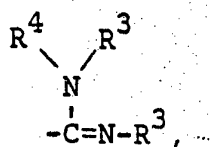
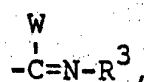
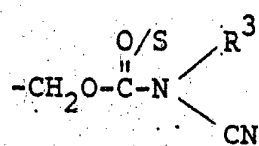
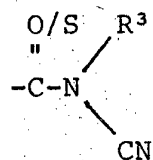
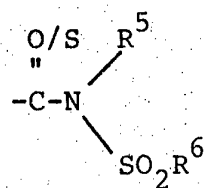
R¹ H oder eine C₁ bis C₃-Alkylgruppe und

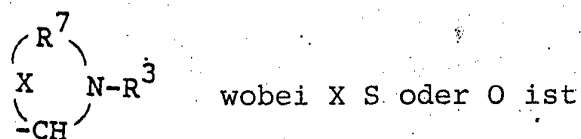
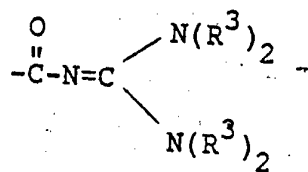
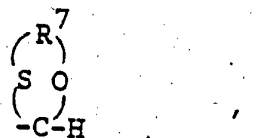
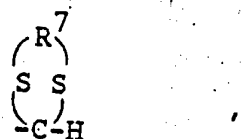
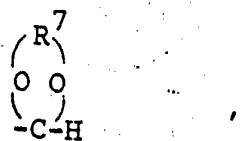
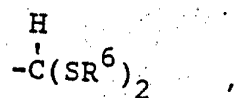
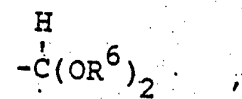
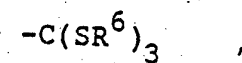
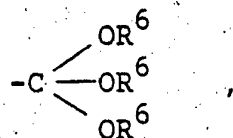
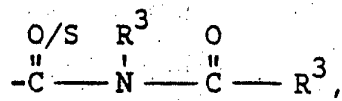
R² eine Gruppe bedeutet, die einer der folgenden Formeln entspricht:



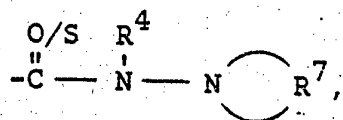
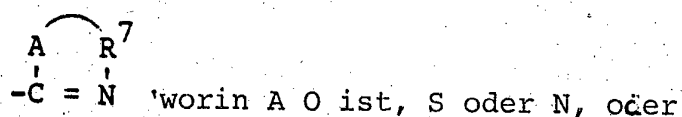
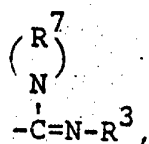
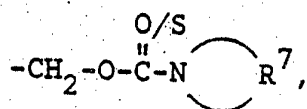
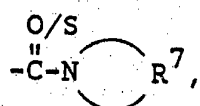
M ein Metallkation, Ammonium- oder organisches Aminkation bedeutet, das typischerweise, aber nicht ausschließlich, Alkyl- (gesättigt oder ungesättigt), alicyclische, heterocyclische oder aromatische Gruppen enthält, alles unsubstituiert oder substituiert mit verschiedenen anderen Gruppen, die nicht begrenzt sind auf aber einschließen Halogen, Cyan, Nitro und unsubstituiertes oder substituiertes Thiol, Hydroxy, Amino oder Carboxylgruppen und zusätzlich alicyclische, heterocyclische und aromatische Gruppen substituiert mit unsubstituierten oder substituierten gesättigten oder ungesättigten Alkylgruppen, z. B. Trifluormethyl, Chlormethyl, Cyanomethyl und Vinyl,







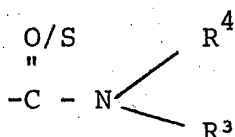
wobei W Halogen bedeutet; R^3 H oder R^6 ; R^4 H, eine Alkoxygruppe oder R^6 ; R^5 H, ein metallisches Kation oder R^6 ; und R^6 eine Alkylgruppe (gesättigt oder ungesättigt), eine alicyclische, heterocyclische oder aromatische Gruppe, unsubstituiert oder substituiert mit verschiedenen anderen Gruppen, die nicht begrenzt sind auf, aber einschließen Halogen, Cyano, Nitro und unsubstituiertes oder substituiertes Thiol, Hydroxy, Amino- oder Carboxylgruppen und zusätzlich alicyclische, heterocyclische und aromatische Gruppen, die substituiert sind mit unsubstituierten oder substituierten gesättigten oder ungesättigten Alkylgruppen, z. B. Trifluormethyl, Chlormethyl, Cyanomethyl und Vinyl,



wobei R^7 ein unsubstituiertes oder substituiertes gesättigtes heterocyclisches Ringsystem vervollständigt.

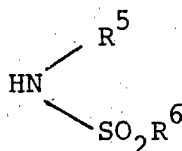
Die obigen Derivative können hergestellt werden durch Verfahren, die allgemein dem Fachmann bekannt sind und in den oben erwähnten Patenten beschrieben sind. Z. B. können die entsprechenden Säurechloride mit einem

Grignard-Reagenz umgesetzt werden, um die gewünschten Aldehyde oder Ketonderivate herzustellen. Ebenso kann die Reaktion eines Säurechlorids mit KSH die gewünschten Thioisäuren liefern. Thioamide können hergestellt werden aus den korrespondierenden Amiden durch Reaktion mit P_2S_5 oder, wenn Wasserstoff an dem Stickstoffatom ist, kann die Carbonylgruppe beispielsweise in Chlorid umgewandelt werden unter Abspaltung von HCl , gefolgt von einer Reaktion mit Hydrosulfid. Carbamoylchloride sind erhältlich oder können hergestellt werden aus den gewünschten Aminen und Phosgen oder Thiophosgen zum Gebrauch für die Herstellung von Verbindungen, die die



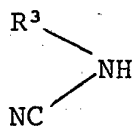
Gruppe enthalten.

Die Reaktion eines Amins mit einem Sulfonylchlorid, z. B. $R^5NH_2 + R^6SO_2Cl$ liefert die Gruppe

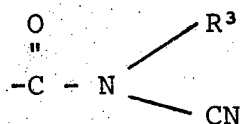


zum Gebrauch bei der Reaktion mit einem entsprechenden Säurechlorid.

Die Reaktion eines Amins mit $BrCN$ liefert z. B.

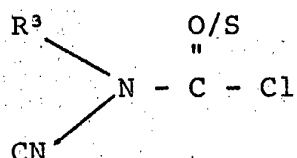


das mit dem entsprechenden Säurechlorid reagiert und Verbindungen liefert, die den



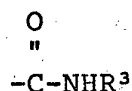
Anteil liefert. P_2S_5 wird angewendet, um die entsprechenden S-enthaltenden Verbindungen herzustellen.

Die Reaktion des obigen Cyanoamins mit Phosgen oder Thiophosgen liefert

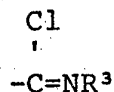


zum Gebrauch für die Herstellung entsprechender Derivate.

Die Reaktion der Verbindungen mit dem Anteil



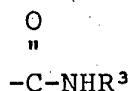
mit PCl_5 führt zu Verbindungen mit dem Anteil



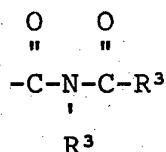
Die Reaktion des entsprechenden Säurechlorids mit RONH_2 führt zu Verbindungen mit der Gruppe



Verschiedene Hydrazinderivate können hergestellt werden z. B. aus Trimethylhydrazin durch Reaktion mit den Säurechloriden. Die Reaktion der Amide, z. B.



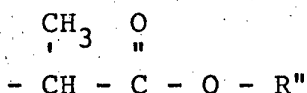
mit Dicarbonsäureanhydriden führt zu Verbindungen mit der Gruppe



R^2 ist vorzugsweise eine Carbonsäuregruppe, eines ihrer Alkali- oder Erdalkalisalze, eines ihrer Ammonium- oder organischen Aminsalze oder ein Niedrigalkylester, wobei "niedrigalkyl" einschließt geradkettige, verzweigte oder cyclische gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppen mit nicht mehr als 6 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise ist $n = 0$.

In den obigen Formeln enthalten die aliphatischen Gruppen vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome, die Alkenyl- und Alkynylgruppen enthalten vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome, die alicyclischen Gruppen enthalten vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatome und der aromatische Anteil ist vorzugsweise Phenyl, obwohl andere Ringsysteme, einschließlich heterocyclische Ringsysteme, auch angewendet werden können, wenn es gewünscht ist.

In der Formel für die oben erwähnten neuen Verbindungen ist T vorzugsweise O und X ist vorzugsweise CF_3 , Cl oder Br. Am meisten bevorzugt sind die Verbindungen, in denen X CF_3 oder Cl, T O ist und Z



ist, wobei R'' eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- oder n-Butyl-Gruppe bedeutet.

Die Verbindungen mit der obigen Formel, auf die im weiteren als "aktive Bestandteile" Bezug genommen wird, erwiesen sich als besonders aktiv als Herbizide für die Kontrolle von ungewünschter Vegetation, z. B., Gras oder grasartiges Unkraut und sie sind unerwarteterweise viel effektiver als die Verbindungen nach dem Stand der Technik. Insbesondere überraschend ist die Erkenntnis, daß die unerwartete Aktivität der beanspruchten Verbindungen spezifisch mit der Fluorsubstitution in der 3-Position des Pyridinrings in Verbindung steht; Fluorsubstitution in anderen Positionen des Pyridinrings, z. B. in der 5-Position, führen nicht zu einer ungewöhnlich guten Aktivität. Mit den Verbindungen der Erfindung ist es möglich, niedrigere Dosisraten anzuwenden und noch eine effektive Kontrolle zu erhalten, dadurch Pflanzenrückstände zu verringern und jede mögliche Umweltkontamination und/oder toxikologischen Effekt auf Fisch und warmblütige Tiere zu vermindern. Dementsprechend umfaßt die vorliegende Erfindung auch herbizide Zusammensetzungen, die eine oder mehr dieser aktiven Bestandteile enthalten sowohl als Verfahren zum präemergenten und postemergenten Kontrollieren ungewünschten Pflanzenwachstums, insbesondere in der Anwesenheit wertvollen Getreides. Solche Verfahren umfassen die Anwendung einer herbizid wirksamen Menge eines oder mehrerer dieser aktiven Bestandteile an der Stelle der unerwünschten Pflanzen, das bedeutet der Samen, des Baumbewuchses, der Wurzelstöcke, Stämme und Wurzel oder anderer Teile der wachsenden Pflanzen oder des Erdbodens, in dem die Pflanzen wachsen oder gefunden werden können.

Der Ausdruck "herbizid" wird hier gebraucht als Bezeichnung für einen aktiven Bestandteil, der das Pflanzenwachstum durch phytotoxische oder andere Effekte wirksam genug kontrolliert oder entgegengesetzt beeinflusst, um das Wachstum der Pflanze schwerwiegend zu verzögern oder die Pflanze genug zu schädigen, um die Pflanze zu töten.

Unter "Wachstumskontrolle" oder "herbizid wirksame" Menge ist zu verstehen eine Menge an aktivem Bestandteil, die eine beeinflussende Wirkung auslöst und Abweichungen von der natürlichen Entwicklung, Töten, Regulierung, Austrocknung, Verlangsamung und ähnliches einschließt.

Der Ausdruck "Pflanzen" soll keimende Samen, austreibende Sämlinge, Wurzelstöcke, Stolonen und andere Untergrundaushörungen und selbständige Vegetation einschließen.

Die aktiven Bestandteile, d. h. die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung, werden leicht hergestellt durch Verfahren, die in dem oben zitierten Stand der Technik beschrieben sind, durch Auswählen des entsprechenden Startmaterials. Die stereoisomeren werden leicht getrennt, wie beschrieben in der EU-PS 0002800, auf die oben Bezug genommen wurde.

Einige der Pyridinreaktanten, die angewendet werden, um die neuen Pyridinyloxyphenoxyverbindungen der Erfindung herzustellen, sind selbst neue Verbindungen und derartige Reaktanten können hergestellt werden, wie allgemein hier beschrieben und wie insbesondere in den folgenden Beispielen ausgeführt oder durch Analogmethoden dazu, wobei mit bekannten Verbindungen gestartet wird.

Es wurde unerwarteterweise gefunden, daß das Fluoratom in 3-Chlor-2-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin leicht ersetzt werden kann durch eine 2-Cyanogruppe durch Umsetzen der Pyridinverbindung mit einem Alkalicyanid, vorzugsweise Kaliumcyanid, in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylsulfoxid, bei einer Temperatur von 10 bis 50°C, vorzugsweise 20 bis 30°C. Es wurde weiter gefunden, daß das Chloratom in dem entstehenden Produkt, d. h. 3-Chlor-2-cyano-5-(trifluormethyl)-pyridin leicht selektiv durch Fluor ersetzt werden kann durch Reaktion mit z. B. Cäsium- oder Kaliumfluorid in einem polaren aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylsulfoxid, bei einer Temperatur von 80 bis 140°C, vorzugsweise 90 bis 100°C. Die Cyanogruppe in dem entstehenden 2-Cyano-3-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin kann leicht umgewandelt werden, durch bekannte Verfahren, zu der entsprechenden Säure oder Amid, wie gewünscht. Die entstehende Säure kann leicht umgewandelt werden in das entsprechende Bromderivat durch die Hunsdiecker-Reaktion, wie in dem folgenden Beispiel 4 gezeigt wird, oder das Amid kann umgewandelt werden in das entsprechende Amin und dann in die Hydroxyverbindung durch die Hoffmann-Hypobromit-Reaktion, gefolgt durch Diazotisierung und Ersatz des Hydroxids, wie in der Technik bekannt. Letzteres wird dann behandelt mit POCl_3 und PCl_5 , wie im Stand der Technik bekannt, um z. B. 2-Chlor-3-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin herzustellen.

Alternativ kann 2,3-Difluor-5-(trifluormethyl)-pyridin hergestellt werden, indem man 2,3-Dichlor-5-(trifluormethyl)-pyridin oder 3-Chlor-2-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin in Verbindung bringt mit einem fluorierenden

- 15 -

Agens und das 2,3-Difluor-5-(trifluormethyl)-pyridin kann dann direkt verwendet werden, um 2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)-phenoxy)-Alkansäuren und Derivate herzustellen.

Bevorzugte Verbindungen mit günstiger herbizider Wirkung sind die folgenden:

2-(4-(3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäure und ihre landwirtschaftlich akzeptablen Salze und Ester, beispielsweise Methyl-2-(4-(3-fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propanoat oder das R-enantiomer dieser Verbindung;

2-(4-(3-Fluor-5-chlor-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäure und ihre landwirtschaftlich akzeptablen Salze und Ester, beispielsweise 2-(4-(3-Fluor-5-chlor-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäuremethylester oder das R-enantiomer dieser Verbindung;

2-(4-(5-Brom-3-fluor-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäure und ihre landwirtschaftlich akzeptablen Salze und Ester;

2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)-oxy)-phenoxy)-propionitril.

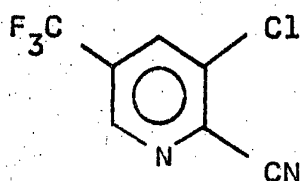
Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter.

- 15a -

Beispiel 1

Herstellung von 3-Chlor-2-Cyano-5-(trifluormethyl)-pyridin

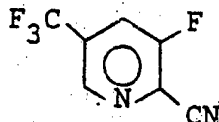


3-Chlor-2-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin (erhältlich als Nebenprodukt der Fluoraustauschreaktion bei der Umwandlung von 2,3-Dichlor-5-trichlormethyl-pyridin zu 2,3-Dichlor-5-(trifluormethyl)-pyridin) (40,0 g, 0,2 Mol) wurde in 270 ml Dimethylsulfoxid gegeben und gerührt, während Kaliumcyanid (14,4 g, 0,221 Mol) über einen Zeitraum von 20 Minuten eingelöffelt wurde. Die Mischung wurde dann für weitere 20 Minuten gerührt. Die Temperatur wurde zwischen 23 und 28 °C während der Reaktion gehalten. Die Mischung wurde in 600 ml Eiswasser gegossen und das Produkt wurde in Hexan extrahiert. Das Hexan wurde entfernt an einem Rotationsverdampfer. Das Produkt wurde behandelt mit Aktivkohle und destilliert an einer Vigreux-Claisen bei 108 bis 110 °C und 30 mm Hg mit einer Ausbeute von 31,45 g eines farblosen Öls mit folgender Analyse in Gew.-%:

berechnet:	C = 40,70; H = 0,98; N = 13,56
gefunden:	C = 40,42; H = 0,99; N = 13,66.

Beispiel 2

Herstellung von 3-Fluor-2-cyano-5-(trifluormethyl)-pyridin



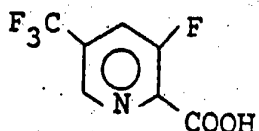
Ein Kolben, der ausgerüstet war mit einem Luftrührer und einem Abziehstück, wurde angesetzt. Cäsiumfluorid (45,6 g, 0,3 Mol), Kaliumcarbonat (1,2 g) und 350 ml Dimethylsulfoxid wurden in den Kolben gegeben und erhitzt und unter Vakuum (30 mm) gerührt. 120 ml Dimethylsulfoxid wurden abdestilliert, um das System zu trocknen. Die Reaktionsmischung wurde gekühlt auf 80°C, das Vakuum wurde aufgehoben und 3-Chlor-2-cyano-5-(trifluormethyl)-pyridin (41,6 g - 0,201 Mol) wurden zugegeben über einen Zeitraum von 7 Minuten. Die Reaktionsmischung wurde dann erwärmt auf 93°C und für 20 Minuten bei 93 bis 111°C gehalten. Die Mischung wurde dann gekühlt auf 54°C, über Eis gegossen und zweimal extrahiert mit Hexan und einmal mit Methylenchlorid. Die Lösungsmittel wurden entfernt und das Produkt wurde destilliert bei etwa 30 mm Hg bei 90 bis 94°C zu einer Ausbeute von 29,6 g eines farblosen Öls, das die folgende Analyse in Gew.-% hatte:

berechnet: C=44,22; H=1,06; N=14,74.

gefunden: C=43,53; H=1,11; N=14,44.

Beispiel 3

Herstellung von 3-Fluor-5-(trifluormethyl)-Picolinsäure



2-Cyano-3-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin (11,1 g, 0,0584 mol) wurde in 87 ml 90%ige Schwefelsäure gegeben in einem Becherglas. Die Mischung wurde gerührt und erhitzt auf 100 bis 112°C 1 1/4 Stunden lang. Die Reaktionsmischung wurde dann gekühlt, über Eis gegossen und die niedergeschlagenen Feststoffe wurden abgefiltert. Die Feststoffe wurden gelöst in einer verdünnten Lösung von NaOH. Jegliches Material, das nicht in Lösung ging, wurde abgefiltert und das Filtrat wurde angesäuert mit wässriger HCl und das Präzipitat wurde abgefiltert und getrocknet. Dies ergab eine Ausbeute von 6,47 g eines Festproduktes mit der Analyse in Gew.-%:

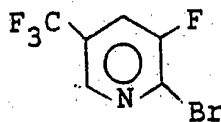
berechnet: C=40,20; H=1,45; N=6,70.

gefunden: C=39,29; H=1,35; N=6,98.

1,05 g einer zweiten Menge Feststoffe wurde erhalten beim Stehen, das dasselbe IR-Spektrum zeigte als das der ersten Feststoffe. Diese wurden kombiniert und verwendet, um die folgende Probenverbindung herzustellen.

Beispiel 4

Herstellung von 2-Brom-3-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin



Die 3-fluor-5-(trifluormethyl)-picolinsäure (7,35 g, 0,035 Mol) als Startmaterial wurde in 150 ml trockenen Tetrachlorkohlenstoff gegeben und dann wurde rotes Quecksilberoxid (9,1 g, 0,042 Mol) zugegeben und die Mischung wurde gerührt und eine Stunde und 25 Minuten am Rückfluß gekocht. Eine Lösung von Brom (6,7 g, 0,042 Mol) in 20 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde langsam zugegeben, wobei die Mischung die nächsten 2 1/3 Stunden über am Rückfluß blieb. Licht aus einer UV-Lampe wurde auf die Reaktionsmischung gerichtet während der Zugabe, und die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde am Rückfluß gehalten. Weitere 25 ml trockener Tetrachlorkohlenstoff wurde zugegeben und das Kochen am Rückfluß wurde für etwa 16 weitere Stunden fortgesetzt, wobei UV-Bestrahlung angewendet wurde. Die Reaktion wurde dann gefiltert durch CELITE Diatomenerde, um das Quecksilbersalz zu entfernen. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde entfernt an einer Destillieranlage und das Produkt wurde überdestilliert mit einer Ausbeute von 2,45 g eines gelben Öls mit der folgenden Analyse in Gew.-%.

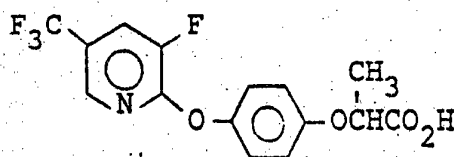
berechnet: C=29,53; H=0,83; N=5,74.

gefunden: C=29,36; H=0,77; N=5,82.

Der Gaschromatograf zeigte, daß das Öl eine zu 99% reine Verbindung war.

Beispiel 5

Herstellung von 2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)-propansäure



2-(4-Hydroxyphenoxy)-propansäure (1,80 g, 0,00988 Mol) wurden gelöst in 15 ml Dimethylsulfoxid. Eine Lösung von Natriumhydroxid (0,8 g, 0,02 Mol in 1 ml Wasser) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung wurde erhitzt und der Stickstoff auf 48°C während einem Zeitraum von 27 Minuten. 2-Brom-3-fluor-5-(trifluormethyl)-pyridin (2,40 g, 0,00984 Mol) gelöst in 5 ml Dimethylsulfoxid wurde zugegeben und die Reaktionsmischung wurde erhitzt auf 75 bis 78°C 40 Minuten lang. Die Mischung wurde gegossen in 150 ml kaltes Wasser und angesäuert mit wässriger HCl. Ein harzartiger Rückstand fiel aus. Während der Aufarbeitung und Reinigung wurde eine Fraktion (0,45 g) erhalten, die eine Elementaranalyse in Gew.-% hatte von:

berechnet: C=52,18; H=3,21; N=4,06.

gefunden: C=51,89; H=3,19; N=4,02.

Dieses Material hatte einen Schmelzpunkt von 130 bis 132°C.

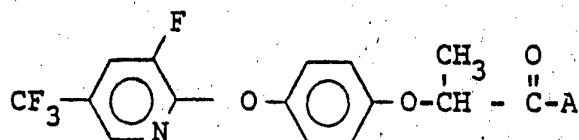
Beispiel 6

Herstellung von 2-(4-((3-Fluor-5-trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)-propionamid

- A) Eine frische Probe von 2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)-propansäure wurde hergestellt durch Reaktion von 2,3-Difluor-5-(trifluormethyl)-pyridin mit 2-(4-Hydroxyphenoxy)-propansäure in Anwesenheit von 2 Mol Natriumhydroxid, wie oben beschrieben und 9,0 g (0,026 Mol) wurden im überschüssigen SOCl_2 für etwa 1/2 Stunde am Rückfluß gekocht, um das entsprechende Säurechlorid herzustellen. Der Überschuß SOCl_2 wurde entfernt durch Erhitzen auf 115°C unter einem Saugvakuum. Das entstehende Säurechlorid wurde zu einer Mischung von konzentriertem Ammoniumhydroxid (30ml) und Methanol (60ml) zugegeben. Der Kolben wurde gespült mit weiteren 15 ml Ammoniumhydroxid, vermischt mit etwa 25 ml Methanol und die zwei Fraktionen wurden vereint. Das Säureamid wurde gebildet als Feststoff, der abgefiltert wurde, mit Wasser gewaschen wurde, in Wasser aufgeschwemmt wurde, gefiltert, getrocknet und analysiert. Schmelzpunkt 140 bis 141°C .

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	52,33	3,51	8,14
gefunden:	52,54	3,46	8,09

- B) Andere Propionamide der Erfindung, wie vorher ausgeführt, wurden hergestellt unter Verwendung ähnlicher Verfahren:



A	Schmelz- punkt °C	Analyse			
		%C	%H	%N	%Cl
H					
-N	Cl 142-143,5	ber.: 55,45	3,32	6,16	7,80
		gef.: 55,88	3,34	6,11	7,70

Beispiel 7

Herstellung von 2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)-propionitril

Ein Anteil des Amids, das im Beispiel 6 A) hergestellt wurde, (5,68 g, 0,0165 Mol) wurde am Rückfluß gekocht mit einem Überschuß von POCl_3 für etwa 2 Stunden, nach denen der Überschuß an POCl_3 entfernt wurde durch Destillation unter einem Saugvakuum. Die Reaktionsmischung wurde über Eis gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Das Methylenchlorid wurde entfernt an einem Rotationsverdampfer und das Rohmaterial wurde in Hexan aufgenommen und mit Aktivkohle entfärbt. Ein gummiartiges Material formte sich, das wieder an den Verdampfer gebracht wurde, wobei ein Öl zurückblieb, das wiedergewonnen und analysiert wurde.

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	55,22	3,09	8,59
gefunden:	55,64	3,00	8,81

Brechungszahl = 1,5067 bei 25°C.

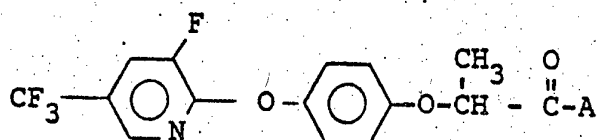
B e i s p i e l 8

Herstellung von 2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)-methyl-propanoat

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 6 A) wurde das Säurechlorid hergestellt durch Kochen eines Anteils der Säure vom Beispiel 6 A) mit Thionylchlorid am Rückfluß. Das entstehende Säurechlorid (3,45 g, 0,01 Mol) wurde dann umgesetzt mit Methanol (1,0 g, 0,0312 Mol) in Anwesenheit von Triethylamin (2,0 g, 0,02 Mol) in 20 ml Toluol bei 80 bis 88°C. Das Salz wurde entfernt durch Filtration, dann gewaschen mit Hexan, das Filtrat wurde vereinigt und das Lösungsmittel wurde durch Verdampfung entfernt. Das Rohprodukt wurde in Hexan aufgenommen, einige Feststoffe wurden entfernt durch Filtration und die Lösung wurde mit Aktivkohle entfärbt, worauf die Lösungsmittel unter Vakuum entfernt wurden. Das Produkt wurde nach und nach erstarren gelassen, zurückgewonnen und analysiert. Schmelzpunkt 50 bis 52°C.

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	53,49	3,63	3,90
gefunden:	53,82	3,68	3,87

Gemäß dem obigen Verfahren, mit der Ausnahme, daß andere Alkohole oder Thioalkohole als esterifizierendes Agens angewendet wurden, wurden die folgenden Verbindungen hergestellt mit der allgemeinen Formel:



A	Eigenschaften	Prozent Zusammensetzung			
		C	H	N	S
-OC ₄ H ₉	Öl	56,86	4,77	3,49	
		56,85	4,77	3,51	
-OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	Öl, R.I. = 1,4944 a 25°C	54,68	4,59	3,36	
		54,74	4,44	3,42	
-SC ₄ H ₉	Öl, R.I. = 1,5164 a 25°C	54,67	4,59	3,36	7,68
		54,87	4,54	3,39	7,59

R.I. = Brechungsindex korrigiert für 25°C.

Beispiel 9

Herstellung von 2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)-1-propanol

Der Methylester von Beispiel 8 (5,7 g, 0,0159 Mol) wurde gelöst in Methanol (75 ml) und eine Lösung von Natriumborhydrid (3,5 g, 0,0954 Mol) wurde tropfenweise zugegeben zu der gekühlten (19°C) Lösung, wobei die Temperatur bei etwa 25°C gehalten wurde. Die Mischung wurde etwa 1 1/2 Stunden gerührt, nach denen die Temperatur auf 18°C abgesunken war. Beim 30minütigen Stehen stieg die Temperatur auf 23,5°C an, worauf die Reaktionsmischung erwärmt wurde auf 42°C (30 Minuten), das Rühren wurde fortgesetzt ohne Hitze 30 Minuten lang, es wurde in ein Becherglas gegossen und Eiswasser zugegeben (200 ml). Es wurde mit Hexan extrahiert und dann zweimal mit Methylenchlorid. Die Extrakte wurden zusammengegeben, das Lösungsmittel entfernt und 4,94g des oben angezeigten Produkts wurden erhalten als hellgelbes Öl. R.I. = 1,5144 25°C.

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	54,38	3,96	4,23
gefunden:	54,25	3,98	4,44

Beispiel 10

Herstellung des R-Enantiomeren von 2-(4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)-propionsäuremethylester

Eine Mischung von 2,11 g (7,72 mMol) 4-(3-Fluor-5-(trifluormethyl))-2-pyridyloxyphenol (hergestellt, wie im Beispiel 12), 1,07 g (7,72 mMol) wasserfreies

K_2CO_3 und 14,1 g (77,2 mMol) Methansulfonat des Methyl-
esters der L-(+)-Milchsäure in 16 ml trockenem Dimethyl-
sulfoxid (DMSO) wurden bei Raumtemperatur 43 Stunden
gerührt. Die Reaktionsmischung wurde aufgetrennt
zwischen Diethylether und Wasser. Die organische Phase
wurde abgetrennt, getrocknet (Na_2SO_4) und abgedampft
bei vermindertem Druck, um eine farblose Flüssigkeit zu
ergeben. Die Reinigung durch Hochdruckflüssig- Chromato-
graphie auf Silikagel, unter Eluieren mit Ethylacetat-
Hexan (3:22; V/V) ergab 2,15 g (78 %) des R-Enantiomeren
des gewünschten Produkts als ein farbloses Öl: $[\alpha]_D^{25} +$
31,4° ($CHCl_3$, c 0,0110 g/ml); IR (CCl_4) 1766 und 1741
 cm^{-1} ; 1H NMR ($CDCl_3$) 8,0-8,2 (1H, m), 7,5-7,8 (1H, m),
6,7-7,2 (4H, m), 4,71 (1H, q), 3,73 (3H, s) und 1,59
(3H, d); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, ppm Feld aufwärts von C_6F_6)
102,1 (s) und 26,3 (d). Analyse:
berechnet für $C_{16}H_{13}F_4NO_4$: C, 53,49; H, 3,65; N, 3,90.
gefunden: C, 53,61; H, 3,53; N, 3,86.
Die optische Reinheit der Probe wurde bestimmt mit
90 % ee durch 1H NMR-Analyse in Anwesenheit von
 $Eu(tfc)_3$.

B e i s p i e l 11

Herstellung des R-Enantiomeren von 2-(4-((3-Fluor-5-
Chlor-2-pyridinyl)-oxy)phenoxy)-propionsäuremethylester

Eine Mischung von 1,80 g (7,50 mMol) 4-(3-Fluor-5-chlor)-
2-pyridyloxyphenol, 1,04 g (7,50 mMol) wasserfreies
 K_2CO_3 und 13,7 g (75,0 mMol) Methansulfonat des Methyl-
esters der L-(+)-Milchsäure in 16 ml trockenem DMSO
wurden bei Raumtemperatur 42 Stunden lang gerührt. Die

Reaktionsmischung wurde aufgetrennt zwischen Diäthyl-
ether und Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt,
getrocknet (Na_2SO_4) und abgedampft bei vermindertem
Druck um eine farblose Flüssigkeit zu ergeben. Die
Reinigung durch Hochdruck-Flüssigchromatographie auf
Silikagel durch Eluieren mit Ethylacetat-Hexan (1:9,
V/V) ergab 1,82 g (75%) des R-Enantiomeren des gewünsch-
ten Produkts als farbloses Öl: $[\alpha]_D^{25} + 34,4^\circ$ (CHCl_3 ,
0,0112 g/ml); IR (CCl_4) 1762 und 1740 cm^{-1} ; ^1H NMR
(CDCl_3) δ 7,82 (1H, d), 7,43 (1H, d von d), 6,7 bis 7,3
(4H, m), 4,69 (1H, q), 3,72 (3H, s) und 1,58 (3H, d);
 ^{19}F NMR (CDCl_3 , ppm Feld aufwärts von C_6F_6) 27,2 (d).

Analyse:

berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClFNO}_4$: C, 55,31; H, 4,02; N, 4,30.
gefunden: C, 55,04; H, 3,85; N, 4,24.

Die optische Reinheit der Probe wurde bestimmt als
 ≥ 76 % ee durch ^1H NMR Analyse in Anwesenheit von
 $\text{Eu}(\text{tfc})_3$.

B e i s p i e l 12

Herstellung von 4-((3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyri-
dinyloxy)phenol

Hydrochinon (4,4 g, 0,04 Mol) wurde aufgelöst in 65 ml
Dimethylsulfoxid und feingemahlenes Natriumhydroxid
(1,4 g, 0,035 Mol) wurde auf einmal zugegeben und die
Mischung wurde gerührt unter Stickstoffatmosphäre 10
Minuten, um es in das Natriumsalz umzuwandeln. 2,3-
Difluor-5- (trifluormethyl)-pyridin (6,0 g, 0,033 Mol)
wurden dann zugegeben und die Mischung wurde bei 50 °C
1,5 Stunden gerührt, dann auf 60°C für einen Augenblick

erwärmt, abkühlen gelassen für 15 Minuten und dann in 500 ml kaltes Wasser gegossen. Weiteres Natriumhydroxid (~3g in Wasser) wurde zugegeben, um das gewünschte Produkt in sein Natriumsalz zu verwandeln. Das unlösliche Bis- Derivat wurde dann entfernt durch Extraktion mit Hexan. Die klare wässrige Phase wurde abgetrennt, gekühlt und angesäuert mit konzentrierter Salzsäure. Der Feststoff, der sich absetzte, wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet in einem Vakuumtrichter und in heißem Hexan aufgenommen. Nach Behandlung mit entfärbender Kohle, Filtern, Konzentrieren und Kühlen trennte sich ein weißes, kristallines Produkt ab.

Ausbeute: 2,6 g. Schmelzpunkt: 97,5 bis 98,5.

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	52,76	2,58	5,12
gefunden:	52,71	2,57	5,12

B e i s p i e l 13

Herstellung von 5-Chlor-2,3-difluorpyridin

Cäsiumfluorid (125 g, 0,82 Mol) und DMSO (300 ml) wurden in einen Fluorinationskolben gebracht, der ausgerüstet war mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Destillierkopf. Etwa 50 ml DMSO wurden abdestilliert unter Vakuum, um das System zu trocknen. 2,3,5-Trichlor-pyridin (50 g, 0,27 Mol) und Kaliumcarbonat (2,5 g, 0,018 Mol) wurden zugegeben und die Mischung wurde erhitzt auf 130 bis 140°C 7 Stunden lang unter starkem Rühren. Das Produkt wurde destilliert direkt aus der Reaktionsmischung unter Vakuum. Das DMSO wurde ausgegossen und das Produkt wurde zurückdestilliert, um eine klare, farblose Flüssigkeit zu ergeben (11,9 g, 29 % der Theorie, Siedepunkt 70 bis 73°C@85 mmHg).

Analyse:	%C	%H	%N	%Cl
berechnet:	40,16	1,35	9,37	23,71
gefunden:	39,54	1,36	9,44	23,92

Beispiel 14

Herstellung von 5-Brom-2,3-difluorpyridin

Cäsiumfluorid (28,8 g, 0,19 Mol), Kaliumcarbonat (1,0g, 0,007 Mol) und Sulfolan (190 ml) wurden in einen Fluorinationskolben gegeben, der ausgerüstet war mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Destillierkopf. Etwa 20 ml Sulfolan wurden abdestilliert unter Vakuum, um das System zu trocknen. 2,3,5-Tribrompyridin (20 g, 0,063 Mol) wurden zugegeben und die Mischung wurde erhitzt auf 180°C 2 1/2 Tage lang. Das Produkt wurde direkt aus der Reaktionsmischung destilliert, um eine klare, farblose Flüssigkeit (3,94 g, 32 %) zu ergeben, die zu 80 % 5-Brom-2,3-difluorpyridin und zu 20 % das 3-Brom-2,5-difluorpyridinisomere war.

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	30,95	1,04	7,22
gefunden:	31,36	1,14	7,32

Beispiel 15

Herstellung von 4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridinyloxy)-phenol

Eine Lösung von NaOH (1,76 g, 0,044 Mol) in wenigen ml Wasser wurde zugegeben zu Hydrochinon (4,86 g, 0,040 Mol) in 250 ml DMSO. Die Mischung wurde gerührt unter

Stickstoff 20 Minuten lang. 5-Chlor-2,3-difluorpyridin (6,0 g, 0,040 Mol) wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde erhitzt auf 60 bis 70°C 3 Stunden lang, dann über Eis gegossen. Wäßriges NaOH wurde zugegeben bis zum pH 12 und das feste Diethernebenprodukt wurde abgefiltert. Das Filtrat wurde angesäuert, extrahiert mit Ether, behandelt mit Norite Absorbens und das Lösungsmittel wurde entfernt durch Rotationsverdampfung, um ein gelbes Öl zu ergeben, das beim Stehen ausfiel und gereinigt wurde durch Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) (80 % Hexan/20 % Ethylacetat), um einen weißen Feststoff zu ergeben (2,5 g, 26 % Ausbeute, Schmelzpunkt 90 bis 92°C).

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	55,14	2,94	5,85
gefunden:	55,05	2,93	5,65

B e i s p i e l 16

Herstellung von 2-(4-(3-Fluor-5-chlor-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester

Eine Lösung von NaOH (2,7 g, 0,068 Mol) in wenigen ml Wasser wurde zugegeben zu 2-(4-Hydroxyphenoxy)-propionsäure (6,09 g, 0,033 Mol) in 55 ml DMSO und die Mischung wurde gerührt 20 Minuten lang unter Stickstoff. 5-Chlor-2,3-difluorpyridin (5,0 g, 0,033 Mol) wurde zugegeben und die Mischung wurde erhitzt auf 70°C 5 Stunden lang. Die Reaktion wurde dann über Eis gegossen und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet über Na₂SO₄ und das Lösungsmittel wurde entfernt durch Rotationsverdampfung.

Das zurückbleibende Öl wurde aufgelöst in 130 ml trockenem Methanol, p-Toluolsulfonsäure (0,5 g, 0,003 mMol) wurde zugegeben und die Mischung wurde bei Raumtemperatur 24 Stunden lang gerührt. Das Methanol wurde entfernt durch Rotationsverdampfung. Der Rückstand wurde aufgenommen in Ether, gewaschen mit verdünnter wässriger NaOH und getrocknet über Na_2SO_4 . Der Ether wurde entfernt durch Rotationsverdampfung, um ein gelbbraunes Öl zu ergeben, das beim Zerreiben mit Methylcyclohexan fest wurde und einen weißen Feststoff ergab (6,4 g, 59 %, Schmelzpunkt 53 bis 56°C).

Analyse:	%C	%H	%N
berechnet:	55,31	4,02	4,30
gefunden:	54,91	4,05	4,21

B e i s p i e l 17

Herstellung von 2-(4-(5-Brom-3-fluor-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propionsäure

Eine Lösung von NaOH (0,54 g, 0,013 Mol) in wenigen ml Wasser wurde zugegeben zu 2-(4-Hydroxyphenoxy)-propionsäure (1,22 g, 0,0067 Mol) in 20 ml DMSO und die Mischung wurde 20 Minuten unter Stickstoff gerührt. 5-Brom-2,3-difluorpyridin (1,3 g, 0,0067 Mol) wurde zugegeben und die Mischung wurde 5 1/2 Stunden bei 80 bis 90°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, angesäuert mit konzentrierter HCl bis pH 1 und extrahiert in CH_2Cl_2 . Die Lösung wurde getrocknet über Na_2SO_4 und das Lösungsmittel wurde entfernt durch Rotationsverdampfung, um einen Gummi zu ergeben, der ein naturweißer Feststoff wurde beim Stehen (0,78 g, 33 %, Schmelzpunkt 94 bis 97°C).

Analyse:	%C	%H	%N	%Br
berechnet:	47,21	3,11	3,93	22,43
gefunden:	46,88	3,12	3,94	22,34

Die Verbindungen der vorliegenden Erfindung erwiesen sich als geeignet zur Verwendung in Verfahren für die selektive präemergente und postemergente Kontrolle einjähriger und mehrjähriger grasartiger Unkräuter. Diese Verbindungen, die aktiven Bestandteile der vorliegenden Erfindung, zeigten einen Vorteil gegenüber bekannten Verbindungen bei der Kontrolle von einjährigen und mehrjährigen grasartigen Unkräutern dadurch, daß die vorliegenden Verbindungen derartige Unkräuter bei wesentlich geringeren Dosisraten kontrollieren. Zusätzlich sind die vorliegenden Verbindungen genügend tolerant gegenüber den meisten breitblättrigen Getreiden um die Kontrolle der grasartigen Unkräuter darin auf einen wesentlichen kommerziell praktikablen Level zu halten, insbesondere mit den bevorzugten Verbindungen. Zusätzlich haben einige der Verbindungen eine genügende Toleranz gegenüber serealen Feldfrüchten wie Weizen, um eine selektive Kontrolle der grasartigen Unkräuter in diesen Feldfrüchten ebenso zu ermöglichen.

Für solche Zwecke können unmodifizierte aktive Bestandteile der vorliegenden Erfindung angewendet werden. Jedoch umfaßt die vorliegende Erfindung auch den Gebrauch der Verbindungen in zusammengesetzter Form mit einem inerten Material, das im Stand der Technik als ein landwirtschaftliches Adjuvans oder Träger bekannt ist in fester oder flüssiger Form. Deshalb kann der aktive Bestandteil z. B. dispergiert sein in einem feinverteilten Feststoff und angewendet werden als

Staub oder Granulat. Ebenso können die aktiven Bestandteile, als flüssige Konzentrate oder feste Zusammensetzungen umfassend ein oder mehr der aktiven Bestandteile in Wasser dispergiert werden, typischerweise mit Hilfe eines Benetzungsmittels und die resultierende wässrige Dispersion kann angewendet werden als Spray. In anderen Verfahren können die aktiven Bestandteile angewendet werden als Bestandteil von organischen flüssigen Zusammensetzungen, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen oder Wasserdispersionen, mit oder ohne die Zugabe von Benetzungs-, Dispersions- oder Emulsionsmitteln. Geeignete Adjuvanzen für die vorhergehenden Typen sind wohl bekannt in der Technik.

Die herbizid wirksame Konzentration des aktiven Bestandteils in festen oder flüssigen Zusammensetzungen ist im allgemeinen zwischen 0,0003 und 95 Gew.-% oder mehr. Konzentrationen von 0,05 bis 50 Gew.-% werden oft angewandt. In Zusammensetzungen, die als Konzentrate angewendet werden, kann der aktive Bestandteil in einer Konzentration zwischen 5 und 98 Gew.-% anwesend sein. Die Zusammensetzung mit dem aktiven Bestandteil kann auch andere kompartible Zusätze enthalten, z. B. Phytotoxika, Pflanzenwachstumsregler und andere biologisch aktive Verbindungen, die in der Landwirtschaft verwendet werden.

In weiteren Ausführungsformen können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung oder die Zusammensetzungen, die sie enthalten, vorzugsweise angewendet werden in Kombination mit einem oder mehreren zusätzlichen pestiziden Verbindungen. Solche zusätzliche pestizide Verbindungen können sein Insektizide, Nematizide, Mitizide, Arthropodizide, Herbizide, Fungizide oder Bakterizide,

die kompatibel sind mit den Verbindungen der vorliegenden Erfindung in dem Medium, das für die Anwendung ausgewählt wurde und keine Antagonisten zu der Aktivität der vorliegenden Verbindungen sind. Dementsprechend wird in solchen Ausführungsformen die pestizide Verbindung angewendet als supplementäres toxisches Mittel für denselben oder für eine verschiedene pestizide Anwendung oder als ein Zusatz. Die Verbindungen in Kombination können im allgemeinen in einem Verhältnis von 1:100 Teilen der Verbindung der vorliegenden Erfindung mit 100 bis 1 Teil der zusätzlichen Verbindung anwesend sein.

Die aktiven Bestandteile der vorliegenden Erfindung zeigten eine wünschenswerte herbizide Aktivität im allgemeinen gegen grasartige Unkräuter wie Fuchsschwanz, Barnyardgras, wilder Hafer, Sämling-Johnson-Gras und Crabgras in präemergenten Verfahren vor dem Aufgehen und auch gegen dieselben Gräser in postemergenten Verfahren während sie tolerant sind gegenüber den wichtigen breitblättrigen Feldfrüchten wie Baumwolle, Sojabohnen, Zuckerrüben und Raps und im Fall von bestimmten Verbindungen gegenüber bestimmten cerealen Feldfrüchten wie Weizen. Diese Verbindungen sind auch einmalig wirksam in der selektiven Kontrolle von mehrjährigen grasartigen Unkräutern wie Johnson-Gras, Quackgras, Bermudagrass und Dallisgras.

Die aktiven Bestandteile der vorliegenden Erfindung bezweckten insbesondere eine wünschenswerte herbizide Wirksamkeit gegen wilden Hafer, Fuchsschwanz, Barnyardgras, Crabgras und Sämling-Johnson-Gras in postemergenten Verfahren sowohl als ein wünschenswert breites Spektrum an Aktivität gegen mehrjährige grasartige

Unkräuter, die oben aufgelistet sind und bei niedrigeren Dosisraten als bei den substituierten Propanoaten und Propanolen nach dem Stand der Technik, während sie eine hohe Selektivität zeigen gegenüber den breitblättrigen Feldfrüchten und im Falle bestimmter Verbindungen gegenüber Weizen.

Die gegenwärtigen Verbindungen, die substituierte Propanole oder Propylether sind, sind effektiver in präemergenten Verfahren als in postemergenten Anwendungen.

Die exakte Rate, die angewendet werden muß, ist abhängig nicht nur von dem spezifischen aktiven Bestandteil, der angewendet wird, sondern auch von der gewünschten speziellen Aktion, der Pflanzenart, die beeinflußt werden soll und dem Grad ihres Wachstums sowohl als auch von dem Teil der Pflanze, der mit dem toxischen aktiven Bestandteil in Kontakt kommt. Deshalb können alle die aktiven Bestandteile der vorliegenden Erfindung und die Zusammensetzung, die sie enthalten, nicht gleich wirksam sein bei gleichen Konzentrationen oder gegen dieselbe Pflanzenart.

In postemergenten Verfahren wird im allgemeinen eine Dosis von etwa 0,05 bis etwa 20 pounds/acre (0,056 bis 22,4 kg/Hektar) angewendet, obwohl nicht alle Verbindungen gleich wirksam sind und einige Unkräuter schwieriger zu kontrollieren sind. Deshalb ist eine Dosisrate im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 1,0 pound/acre (0,01 bis 1,12 kg/Hektar) bevorzugt bei der postemergenten Kontrolle von einjährigen grasartigen Unkräutern, während etwa 0,05 bis etwa 5 pounds/acre (0,056 bis 5,6 kg/Hektar) ein bevorzugter Dosisbereich für die

postemergente Kontrolle mehrjähriger grasartiger Unkräuter ist. In Anwendungen bei toleranten Feldfrüchten wird eine Unkraut kontrollierende, aber nicht die Feldfrüchte schädigende Menge von etwa 0,005 bis 1,0 lb/acre (0,0056 bis 1,12 kg/Hektar) allgemein angewendet.

In preemergenten Verfahren wird eine Dosisrate von 0,01 bis 10 lbs/acre (0,011 bis 11,2 kg/Hektar), vorzugsweise 0,05 bis 2,0 lbs/acre (0,056 bis 2,25 kg/Hektar) und am meisten bevorzugt 0,1 bis 1 lb/acre (0,11 bis 1,12 kg/Hektar) im allgemeinen angewendet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Wirkung der Verbindungen dieser Erfindung.

B e i s p i e l 18

In repräsentativen Verfahren wurde jede Verbindung, die in einer Reihe von Tests angewendet wurde, aufgelöst in Aceton zur Hälfte des Endvolumens (das Doppelte der Endkonzentration), das angewendet wurde und die Acetonlösung wurde in jedem Fall mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, das 0,1 Gew.-% des nichtionischen Tensids TWEEN^R 20 (ein Polyoxyethylensorbitan-Monolaurat).

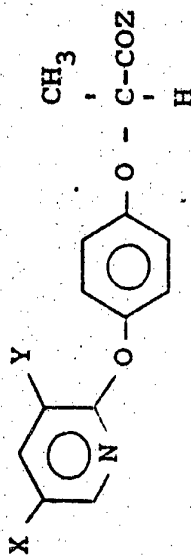
Die Zusammensetzungen, allgemein in Form einer Emulsion, wurden angewendet, um verschiedene einzelne Pflanzenarten zu besprühen, die bis zu einer Höhe von 2 bis 6 Inch (50,8 bis 152,4 mm) in einem Boden mit gutem Nährstoffgehalt in einem Gewächshaus gewachsen waren. Es wurden genügend Mengen angewendet, um verschiedene Anwendungsraten zu schaffen, wie in der Tabelle aufgeführt. Die verschiedenen Beete wurden Seite an Seite

plaziert und im wesentlichen identischen Bedingungen von Temperatur und Licht ausgesetzt. Jedes Beet wurde so gehalten, um jede Beeinflussung mit Testverbindungen in anderen Saatbeeten zu verhüten. Andere Teile der Pflanzen wurden unbehandelt gelassen um als Kontrolle zu dienen. Nach der Behandlung wurden die Pflanzen für etwa 2 Wochen unter Gewächshausbedingungen gehalten, die für gutes Pflanzenwachstum förderlich sind und gewässert, wie es notwendig war. Die einzelnen Pflanzenarten, Testverbindungen und Dosen und die Prozent postemergenter Kontrolle, die erhalten wurden, sind in der Tabelle unten dargelegt. Die Kontrolle bezieht sich auf die Verminderung des Wachstums, verglichen mit den beobachteten Ergebnissen der selben unbehandelten Art. "NT" bedeutet "nicht getestet".

Pflanzenarten in diesen Tests waren folgende:

<u>Allgemeiner Name</u>	<u>Wissenschaftlicher Name</u>
Barnyardgras (Wassergras)	Echinochloa crusgalli
Crabgras	Digitaria sanguinalis
Gelber Fuchsschwanz	Setaria lutescens
Johnson-Gras	Sorghum halepense
Wilder Hafer	Avena fatua
Baumwolle	Gossypium hirsutum
Raps	Brassica napus
Soyabohnen	Glycine max
Zuckerrübe	Beta vulgaris
Weizen	Triticum aestivum

Postemergente Kontrolle der Pflanzenarten



Getestete Verbindung				Dosis in ppm						
X	Y	Z		Pflanzenarten						
				125	62,5	31,25	15,6	7,8	3,9	
CF ₃	F	OH		0	0	0	0	0	0	0
			Baumwolle	0	0	0	0	0	0	0
			Raps	0	0	0	0	0	0	0
			Sojabohne	0	0	0	0	0	0	0
		Zuckerrübe	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl	F	OCH ₃	Barnyardgras	100	100	100	80	30	0	0
			Crabgras	100	100	100	90	80	15	0
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	65	20	0	0
			Johnsongras	100	100	100	100	50	0	0
			Wilder Hafer	100	100	80	40	0	0	0
			Weizen	100	100	90	40	0	NT	0
			Baumwolle	0	0	0	0	0	0	0
			Raps	0	0	0	0	0	0	0
			Sojabohne	0	0	0	0	0	0	0
			Zuckerrübe	0	0	0	0	0	0	0
			Barnyardgras	100	100	100	95	10	0	0
			Crabgras	100	100	100	100	100	60	0
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	90	0	NT	0
			Johnsongras	100	100	100	100	100	20	0
			Wilder Hafer	100	100	20	0	0	NT	0
			Weizen	30	0	0	0	0	NT	0

Postemergente Kontrolle von Pflanzenarten

Getestete Verbindungen				Dosis in ppm					
X	Y	F	Z	125	62,5	31,25	15,6	7,8	3,9
Br			OH	0	0	0	0	0	0
Pflanzenarten									
Baumwolle				0	0	0	0	0	0
Raps				0	0	0	0	0	0
Sojabohne				0	0	0	0	0	0
Zuckerrübe				0	0	0	0	0	0
Barnyardgras				100	100	100	100	10	0
Crabgras				100	100	100	100	100	0
Gelber Fuchsschwanz				100	100	100	100	100	0
Johnsongras				100	100	100	100	70	0
Wilder Hafer				100	100	100	0	0	0
Weizen				100	90	70	20	0	NT
Baumwolle				0	0	0	0	0	0
Raps				0	0	0	0	0	0
Sojabohne				0	0	0	0	0	0
Zuckerrübe				0	0	0	0	0	0
Barnyardgras				100	100	100	100	95	10
Crabgras				100	100	100	100	100	90
Gelber Fuchsschwanz				100	100	95	90	40	0
Johnsongras				100	100	100	100	70	70
Wilder Hafer				100	100	100	100	0	0
Weizen				90	100	100	55	65	0

CF₃ F OCH₃
(R)-Enantiomere -
90 % optische
Reinheit)

(Continued)

Postemergente Kontrolle der Pflanzenarten

Getestete Verbindung			Dosis in ppm						
X	Y	Z	125	62.5	31.25	15.6	7.8	3.9	
CF ₃	F	OCH ₃	Pflanzenarten						
			Baumwolle	0	0	0	0	0	0
			Raps	0	0	0	0	0	0
			Sojabohne	0	0	0	0	0	0
			Zuckerrübe	0	0	0	0	0	0
			Barnyardgras	100	100	100	100	10	0
			Crabgras	100	100	100	100	90	50
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	40	50	10	0
			Johnsongras	100	100	100	90	90	50
			Wilder Hafer	100	100	90	20	0	0
Weizen	100	100	20	0	NT	NT			
CF ₃	F	OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	Pflanzenarten						
			Baumwolle	0	0	0	0	0	0
			Raps	0	0	0	0	0	0
			Sojabohne	0	0	0	0	0	0
			Zuckerrübe	0	0	0	0	0	0
			Barnyardgras	100	100	100	100	90	70
			Crabgras	100	100	100	100	100	90
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	100	85	10
			Johnsongras	100	100	100	100	100	90
			Wilder Hafer	100	100	90	80	40	0
Weizen	100	100	90	85	40	0			

CF₃ F OC₂H₄OC₂H₅

Postemergente Kontrolle der Pflanzenarten

Getestete Verbindung				Dosis in ppm						
X	Y	Z		125	62.5	31.25	15.6	7.8	3.9	
CF ₃	F	N H	Cl							
			Baumwolle	0	0	0	0	0	0	0
			Raps	0	0	0	0	0	0	0
			Sojabohne	0	0	0	0	0	0	0
			Zuckerrübe	0	0	0	0	0	0	0
			Barnyardgras	100	100	90	70	20	0	0
			Crabgras	100	100	100	100	90	40	40
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	100	80	10	10
			Johnsongräs	100	100	100	100	95	80	80
			Wilder Hafer	100	100	30	50	20	0	0
CF ₃	F	SC ₄ H ₉	Weizen	100	100	80	40	10	0	0
			Baumwolle	0	0	0	0	0	0	0
			Raps	0	0	0	0	0	0	0
			Sojabohne	0	0	0	0	0	0	0
			Zuckerrübe	0	0	0	0	0	0	0
			Barnyardgras	100	100	100	70	80	40	40
			Crabgras	100	100	100	100	100	90	90
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	100	95	65	65
			Johnsongräs	100	100	100	95	100	75	75
			Wilder Hafer	100	100	90	10	0	NT	NT
CF ₃	F	SC ₄ H ₉	Weizen	100	100	90	80	10	0	0

Postemergente Kontrolle der Pflanzenarten

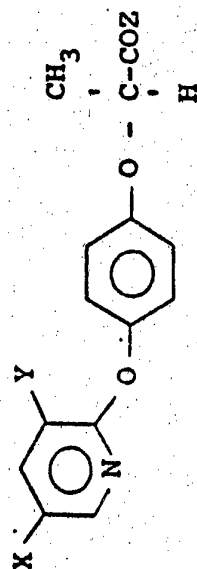
Getestete Verbindung			Pflanzenarten		Dosis in ppm					
X	Y	Z			125	62.5	31.25	15.6	7.8	3.9
CF ₃	F	NH ₂	Baumwolle		0	0	0	0	0	0
			Raps		0	0	0	0	0	0
			Sojabohne		0	0	0	0	0	0
			Zuckerrübe		0	0	0	0	0	0
			Barnyardgras		100	100	100	95	95	20
			Crabgras		100	100	100	100	100	90
			Gelber Fuchsschwanz		100	100	100	100	90	15
			Johnsongras		100	100	100	100	95	90
			Wilder Hafer		100	100	90	80	70	0
			Weizen		100	100	90	80	75	50
Cl	F	OCH ₃	Zuckerrüben		NT	0	0	0	0	0
			Barnyardgras		NT	100	100	100	100	25
			Crabgras		NT	100	100	100	100	100
			Gelber Fuchsschwanz		NT	100	100	100	100	50
			Johnsongras		NT	100	100	100	90	10
			Wilder Hafer		NT	100	80	70	70	0
			Weizen		NT	75	20	0	0	0

B e i s p i e l 19

Um die phytotoxischen Eigenschaften der verschiedenen aktiven Bestandteile der vorliegenden Erfindung klar zu zeigen, wenn sie preemergent angewendet werden, wurde ein kontrolliertes Gewächshausexperiment unten beschrieben.

Die Samen von verschiedenen Pflanzenarten wurden in Beete mit gutem landwirtschaftlichem Boden in einem Gewächshaus gepflanzt. Eine Anzahl Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, allgemein in Form einer wässrigen Emulsion, wurden in Raten angewendet, die in der Tabelle aufgeführt sind, so daß eine vorbestimmte Menge der aktiven Bestandteile einheitlich über die Oberfläche des Beetes abgelagert wurde. Ein anderes Samenbeet wurde behandelt nur mit Wasser, um als Kontrolle zu dienen. Nach der Behandlung wurden die Samenbeete für zwei Wochen unter Gewächshausbedingungen gehalten, die förderlich für gutes Pflanzenwachstum sind und so viel wie notwendig gewässert. Die spezifischen Pflanzenarten, Testverbindungen, und Dosen und die prozentpreemergente Kontrolle sind in der Tabelle unten ausgeführt. Die Kontrolle bezieht sich auf die Verminderung im Wachstum, verglichen mit den beobachteten Ergebnissen derselben unbehandelten Art.

Präemergente Kontrolle von Pflanzenarten



Getestete Verbindung				Dosis (kg/Hektar)				
X	Y	Z		.28	.14	.07	.035	.018
CF ₃	F	OH	Pflanzenarten					
			Baumwolle	0	0	0	0	0
			Raps	0	0	0	0	0
			Sojabohne	0	0	0	0	0
			Zuckerrübe	0	0	0	0	0
			Barnyardgras	100	100	97	85	10
			Crabgras	100	100	100	60	5
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	85	30	10
			Johnsongras	100	98	97	65	25
			Wilder Hafer	100	99	80	65	10
			Weizen	100	97	40	20	0

Prämergente Kontrolle von Pflanzenarten

getestete Verbindung				Dosis (kg/Hektar)			
X	Y	Z	Pflanzenarten	.28	.14	.07	.035
CF ₃	F	OCH ₃	Baumwolle	0	0	0	0
(R- Enantiomer			Raps	0	0	0	0
> 90 % optische			Sojabohne	0	0	0	0
Reinheit)			Zuckerrübe	0	0	0	0
			Barnyardgras	100	100	100	95
			Crabgrass	100	100	100	100
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	90
			Johnsongras	100	100	100	100
			Wilder Hafer	100	100	98	40
			Weizen	100	100	100	90
			Barnyardgras	100	100	80	30
			Crabgrass	100	100	100	100
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	50	40
			Johnsongras	100	100	100	90
			Wilder Hafer	100	100	95	30
			Weizen	100	100	98	40

Bei 0,28 kg/Hektar gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.

Prämergente Kontrolle von Pflanzenarten

Getestete Verbindung			Pflanzenarten		Dosis (kg/Hektar)				
X	Y	Z			.28	.14	.07	.035	.018
CF ₃	F	OC ₄ H ₉	Barnyardgras		NT	100	90	50	0
			Crabgras		NT	100	100	100	40
			Gelber Fuchsschwanz		NT	100	100	30	0
			Johnsongras		NT	100	100	100	20
			Wilder Hafer		NT	40	30	0	0
			Weizen		NT	100	100	60	10
Bei 0,28 kg/Hektar gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.									
CF ₃	F	NH ₂	Barnyardgras		100	100	70	20	0
			Crabgras		100	100	100	100	30
			Gelber Fuchsschwanz		100	100	100	30	0
			Johnsongras		100	100	80	60	10
			Wilder Hafer		100	100	100	30	0
			Weizen		100	100	97	70	0
Bei 0,25 lb/acre gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.									

30,864-F

Präemergente Kontrolle von Pflanzenarten

Getestete Verbindung				Dosis (kg/Hektar)				
X	Y	Z	Pflanzenarten	.28	.14	.07	.035	.018
CF ₃	F	H N Cl	Barnyardgras	100	100	70	20	0
			Crabgras	100	100	100	100	40
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	95	30
			Johnsongras	100	100	100	30	0
			Wilder Hafer	100	100	60	20	0
			Weizen	100	50	30	0	NT
Bei 0,28 kg/ha gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.								
CF ₃	F	SC ₄ H ₉	Barnyardgras	100	100	100	30	0
			Crabgras	100	100	100	100	100
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	30	0
			Johnsongras	100	100	90	80	30
			Wilder Hafer	100	100	100	70	30
			Weizen	100	100	100	70	20
Bei 0,28 kg/ha gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.								
CF ₃	F	CN*	Barnyardgras	100	100	80	50	10
			Crabgras	100	100	100	100	30
			Gelber Fuchsschwanz	100	100	90	90	30
			Johnsongras	100	100	95	60	20
			Wilder Hafer	NT	100	100	20	0
			Weizen	100	30	40	0	0
Bei 0,28 kg/ha gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.								
* ersetzt CO ₂								

Präemergente Kontrolle von Pflanzenarten

getestete Verbindung		Pflanzenarten	Dosis (kg/Hektar)			
X	Y		.28	.14	.07	.035
CF ₃ F OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅						.018
		Barnyardgras	100	100	100	20
		Crabgras	100	100	100	50
		Gelber Fuchsschwanz	100	100	90	20
		Johnsongras	100	90	80	20
		Wilder Hafer	100	100	70	30
		Weizen	100	100	100	50
		Bei 0,28 kg/ha gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.				
CF ₃ F CH ₂ OH*						
		Barnyardgras	100	100	100	70
		Crabgras	100	100	100	100
		Gelber Fuchsschwanz	100	100	100	50
		Johnsongras	100	90	80	20
		Wilder Hafer	100	100	40	10
		Weizen	100	100	100	50
		Bei 0,28 kg/ha gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.				
Cl F OCH ₃						
		Barnyardgras	100	100	80	30
		Crabgras	100	100	100	98
		Gelber Fuchsschwanz	100	100	90	30
		Johnsongras	100	80	90	40
		Wilder Hafer	100	100	98	40
		Weizen	20	10	0	0
		Bei 0,28 kg/ha gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.				

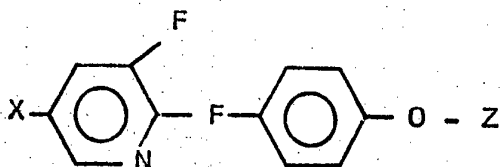
Prämergente Kontrolle von Pflanzenarten

Getestete Verbindung			* Pflanzenarten		Dosis (kg/Hektar)					
X	Y	Z			.28	.14	.07	.035	.018	
Br	F	OH								
			Barnyardgras		100	100	100	40	10	
			Crabgras		100	100	100	40	0	
			Gelber Fuchsschwanz		70	90	40	10	0	
			Johnsongras		100	100	98	60	10	
			Wilder Hafer		100	30	10	0	NT	
			Weizen		100	70	20	0	NT	
			Bei 0,28 kg/ha gab es keine Schädigung von Baumwolle, Raps, Sojabohne oder Zuckerrübe.							

Andere Verbindungen im Bereich der vorliegenden Erfindung, z. B. die verschiedenen Metallsalze, Aminsalze und andere Derivate der oben beschriebenen Verbindungen können auch angewendet werden zur Kontrolle bestimmter Pflanzenarten, die Ergebnisse erbringen, die den oben beschriebenen Ergebnissen entsprechen.

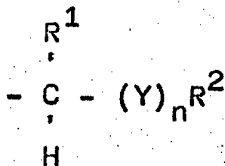
Erfindungsanspruch

1. Herbizide Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie umfaßt einen inerten Träger in Mischung mit einer herbizid wirksamen Menge einer Verbindung oder ihrer getrennten optisch aktiven Isomeren mit der Formel:



worin X CF_3 , CHF_2 , CClF_2 oder Br bedeutet; T O oder S bedeutet; und Z ein organischer Anteil enthaltend N-, O- oder S-Atome oder ein metallisches oder Ammonium- oder organisches Aminkation ist und hydrolisiert und/oder oxidiert ist oder sein kann in Pflanzen oder im Erdboden zu einem Carboxylanteil, der in undissoziierter und/oder dissoziierter Form vorliegt.

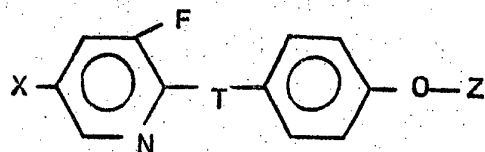
2. Zusammensetzung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Z



ist, wobei Y eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, n 0 oder 1 ist, R^1 H oder eine C_1 bis C_3 -Alkylgruppe ist und R^2

eine Carbonsäuregruppe; oder deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium- oder Aminsatz; oder einer ihrer niedrigen Alkylester ist.

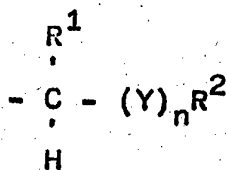
3. Zusammensetzung nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß n 0 ist.
4. Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß sie enthält herbizid wirksame Menge von 2-(4-(3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propansäuremethylester.
5. Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß sie enthält eine herbizid wirksame Menge von 2-(4-(3-Fluor-5-chlor-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäuremethylester.
6. Zusammensetzung nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß sie enthält eine herbizid wirksame Menge von 2-(4-(3-Fluor-5-brom-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäuremethylester.
7. Verfahren zum Kontrollieren unerwünschten Pflanzenwachstums, gekennzeichnet dadurch, daß man an der Stelle dieser Pflanzen eine Zusammensetzung anwendet, die einen inerten Träger in Mischung mit einer herbizid wirksamen Menge einer Verbindung oder ihrer aufgetrennten optisch aktiven Isomeren mit der Formel



- 52 -

enthält, worin X CF_3 , CHF_3 , CClF_2 oder Br bedeutet; T O oder S bedeutet; und Z einen organischen Anteil enthaltend N-, O- oder S-Atome oder ein metallisches, Ammonium- oder organisches Amin und/oder hydrolysiert und/oder oxidiert ist oder sein kann in Pflanzen oder im Erdboden zu einem Carboxylanteil, der in undissoziierter und/oder dissoziierter Form vorliegt.

8. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß Z



ist, worin Y eine gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, ist, n 0 oder 1 ist, R^1 H oder eine C_1 bis C_3 -Alkylgruppe ist und R^2 eine Carbonsäuregruppe, deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium- oder Aminsalze oder deren niedrige Alkylester ist.

9. Verfahren nach Punkt 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung angewendet wird, bei der n 0 ist.

10. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß als Verbindung 2-(4-(3-Fluor-5-(trifluormethyl)-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propansäure oder eines ihrer Salze oder Ester angewendet wird.

11. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung 2-(4-(3-Fluor-5-chlor-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäure oder deren Salz oder Ester angewendet wird.
12. Verfahren nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung 2-(4-(3-Fluor-5-brom-2-pyridinyloxy)-phenoxy)-propansäure oder ihr Salz oder ihr Ester angewendet wird.
13. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung postemergent für grasartige Unkräuter angewendet wird.
14. Verfahren nach Punkt 13, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung mit einer Dosisrate im Bereich von 0,01 bis 20 pounds per acre (0,01 bis 22,4 kg/ha) angewendet wird.
15. Verfahren nach Punkt 14, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung für mehrjährige grasartige Unkräuter angewendet wird.
16. Verfahren nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung preemergent angewendet wird.
17. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung vor der Pflanze in den Boden eingearbeitet wird, vor dem Pflanzen einer breitblättrigen Feldfrucht, in einer wirksamen Menge, aber weniger als

einer phytotoxischen Menge in bezug auf die breitblättrige Feldfrucht, um die grasartigen Unkräuter in den breitblättrigen Feldfrüchten zu kontrollieren.

18. Verfahren nach Punkt 17, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung postemergent angewendet wird, um ungewünschte grasartige Vegetation in Anwesenheit von Weizen zu kontrollieren.