

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 540

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int.Cl.³

(11)	146 540	(44)	18.02.81	3(51)	A 01 N 47/22
(21)	AP A 01 N / 216 084	(22)	08.10.79		
(31)	P 28 44 811.5	(32)	12.10.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Boroschewski, Gerhard, Dr.; Nüblein, Ludwig, Dr.; Arndt, Friedrich, Dr., Personen mit ständigem Wohnsitz in Berlin (West)

(73) SCHERING AG, Berlin (West), WB, und Bergkamen, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Herbizides Mittel

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel für die Anwendung in landwirtschaftlichen Kulturen. Ziel sind Mittel mit verbesserter herbizider Wirkung und breitem Selektivitätsspektrum. Erfindungsgemäß werden in den neuen Mitteln als Wirkstoffe Carbaminsäurephenoylester der allgemeinen Formel angewandt, worin beispielsweise bedeuten:
R₁ C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Di-C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,
Cyan-C₁-C₂-alkyl u.a.; R₂ Phenyl- ein- oder zweifach durch Halogen und/oder Methyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl u.a.; R₃ C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl-Cyclopropyl, Trichlormethyl. - Formel -

Berlin, den 5.3.1980
AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

216 084 -1-

Carbaminsäurephenylester enthaltendes herbizides Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Carbaminsäurephenylester enthaltendes herbizides Mittel für die Anwendung in der Landwirtschaft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Herbizide 3-(Carbamoyloxy)-anilide sind bereits bekannt (BE-PS 686 239).

Diese Verbindungen sind aber in ihrer Wirkung und bezüglich ihrer Selektivität nicht ganz zufriedenstellend.

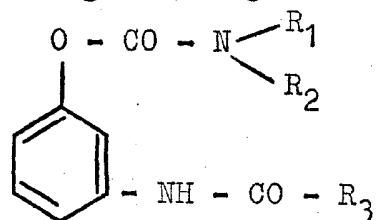
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln mit verbesserten herbiziden Eigenschaften und breitem Selektivitätsspektrum.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Wirkstoffe mit überlegenen herbiziden Eigenschaften aufzufinden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Mittel gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, in der R₁ C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Di-C₁-C₂-

216 084

-2-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Cyan-C₁-C₂-alkyl, Halogen-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, 1,3-Dioxolan-2-yl-methyl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl oder Aminocarbonylmethyl, R₂ Phenyl, ein- oder zweifach durch Halogen und/oder Methyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl und R₃ C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Cyclopropyl oder Trichlormethyl darstellen und R₁ Methyl oder Ethyl, R₂ α -Cyan-benzyl oder 1-Cyan-2-phenylethyl und R₃ Ethyl bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind überraschenderweise den bekannten Aniliden der oben bezeichneten Art in der herbiziden Wirkung überlegen und bereichern daher den Stand der Technik auf diesem Gebiet.

Die herbizide Wirkung dieser Verbindungen erstreckt sich gegen eine Vielzahl von unerwünschten Pflanzenarten, nicht gegen Kulturpflanzen, für welche ein ausgeprägtes Selektivitätsspektrum vorliegt.

Als sehr gut bekämpfbare Pflanzenarten seien beispielsweise die folgenden genannt:

Gramineae

Festuca sp., Alopecurus sp., Agrostis sp., Echinochloa, Setaria so., Sorghum sp., Poa sp., Lolium sp., Arrhenatherum sp., Phalaris sp., Phleum sp., Eleusine sp., Bromus sp., Hordeum sp. und andere.

Cyperaceae

Cyperus sp. und andere.

216 084

5.3.1980

AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

-3-

Liliaceae

Allium sp. und andere.

Amaranthaceae

Amaranthus sp. und andere

Boraginaceae

Anchusa sp., Amsinckia sp., Myosotis sp. und andere.

Caryophyllaceae

Stellaria sp., Spergula sp., Cerastium sp. und andere.

Chenopodiaceae

Chenopodium sp., Salsola kali, Atriplex sp., Kochia sp.
und andere.

Convolvulaceae

Ipomea sp. und andere.

Compositae

Ambrosia sp., Lactuca sp., Senecio sp., Xanthium sp.,
Galinsoga sp., Centaurea sp., Matricaria sp., Helianthus sp.,
Chrysanthemum sp., Chichorium intybus und andere.

Cruciferae

Brassica sp., Cheiranthus cheiri, Capsella sp., Thlaspi sp.,
Sinapis sp. und andere.

Euphorbiaceae

Euphorbia.

Labiatae

-4-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

216 084

Lamium sp., Galeopsis sp. und andere.

Leguminosae

Medicago sp., Trifolium sp., Vicia sp., Cassia sp.
und andere.

Malvaceae

Abutilon theophrasti, Sida sp., Hibiscus sp., Anoda und
andere.

Papaveraceae

Papaver sp., Escholtzia und andere.

Polygonaceae

Polygonum sp. und andere.

Portulacaceae

Portulaca sp. und andere.

Rubiaceae

Galium sp., Richardia sp. und andere.

Ranunculaceae

Delphinium sp., Adonis sp. und andere.

Scrophulariaceae

Linaria sp., Digitalis sp., Veronica sp. und andere.

Solanaceae

Datura sp., Solanum sp., Physalis sp. und andere.

-5-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

216 084

Urticaceae

Urtica sp. und andere.

Umbelliferae

Daucus carota und andere.

Zur Bekämpfung von Samen-Unkräutern werden in der Regel Aufwandmengen von 1 bis 5 kg Wirkstoff/ha verwendet.

Die Anwendung gegen diese Pflanzenarten kann im Vorauflauf-beziehungsweise im Nachauflaufverfahren erfolgen. Ein besonderer Vorteil ist es hierbei, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen spezifisch hohe Verträglichkeiten in landwirtschaftlichen Kulturen, insbesondere in Baumwolle, Kartoffel, Reis, Soja und Zuckerrübe, entfalten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können andere Entblätterungs-, Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Herbizide zugesetzt werden. Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner Wirkstoffe aus der Gruppe der Triazine, Aminotriazole, Anilide, Diazine, Uracile, aliphatischen Carbonsäuren und Halogenkarbonsäuren, substituierten Benzoesäuren und Aryloxy-carbonsäuren, Hydrazide, Amide, Nitrile, Ester solcher Carbonsäure, Carbamidsäure- und Thiocarbamidsäureester, Harnstoffe, 2,3,6-Trichlorbenzyloxypropanil, rhodanhaltige Mittel und andere Zusätze.

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

216 084

Unter anderen Zusätzen sind zum Beispiel auch nicht phytotoxische Zusätze zu verstehen, die mit Herbiziden eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben können, wie unter anderem Netzmittel, Emulgatoren, Lösungsmittel und ölige Zusätze.

Zweckmäßig werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln, angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kieselsäure, und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.

An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyethylen-alkylphenolether, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

Der Anteil des beziehungsweise der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 80 Gewichtsprozente Wirkstoffe, etwa 90 bis 20 Gewichtsprozente flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozente oberflächenaktive Stoffe.

5.3.1980

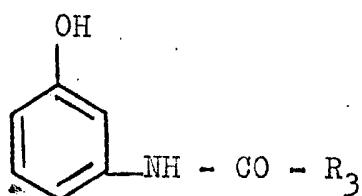
AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

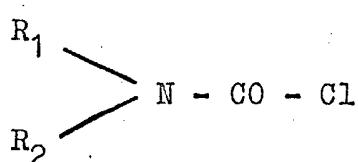
216 084

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 - 1000 l/ha. Eine Anwendung der Mittel im so genannten Low-Volume- und Ultra-low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zum Beispiel herstellen, indem man Verbindungen der allgemeinen Formel



in Gegenwart organischer Basen, wie zum Beispiel Pyridin, oder als Alkalosalze, zum Beispiel Natrium- oder Kaliumsalz, entweder mit Verbindungen der allgemeinen Formel



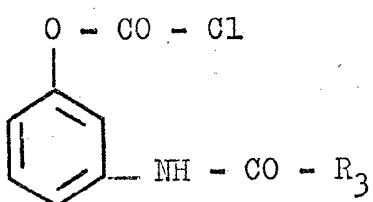
umgesetzt oder mit Phosgen unter Zusatz anorganischer oder organischer Basen, zum Beispiel Natriumhydroxid oder Dimethylanilin, zunächst in die entsprechenden Chlorameisen-säureester der allgemeinen Formel

5.3.1980

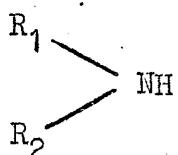
AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

216 084



überführt und diese dann mit Verbindungen der allgemeinen Formel



in Gegenwart von Basen, wie zum Beispiel Kaliumcarbonat, zur Reaktion bringt und die Verfahrensprodukte in an sich bekannter Weise isoliert, wobei R_1 , R_2 und R_3 die oben angeführte Bedeutung haben.

Als Lösungsmittel für diese Reaktionen eignen sich zum Beispiel Essigsäureethylester, Acetonitril, Hexan, Benzol, Toluol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und andere gegenüber den Reaktanden inerte Mittel.

Die Umsetzung erfolgt bei allen Reaktionen bei Temperaturen zwischen 0 °C und dem jeweiligen Siedepunkt des Lösungsmittels.

Die als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydroxyanilide erhält man in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit m-Aminophenol.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

216 084

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen.

B e i s p i e l 1

N-(2,2-Diethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylamino)-phenyl]-ester

In eine Lösung von 20,9 g (0,1 Mol) N-(2,2-Diethoxyethyl)-anilin in 50 ml Essigsäureethylester wird unter Röhren und Kühlung auf 10 - 15 °C eine Lösung von 28,3 g (0,1 Mol) Chlorameisensäure-3-(2,2-dimethylvalerylamino)-phenylester und gleichzeitig eine Lösung von 13,8 g (0,1 Mol) Kaliumcarbonat in 70 ml Wasser eingetropft.

30 Minuten wird bei Raumtemperatur nachgerührt, dann die organische Phase abgetrennt, mit wenig Essigsäureethylester verdünnt, bei 0 °C mit verdünnter Salzsäure und Natriumchloridlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdestilliert. Der Rückstand wird aus Essigsäureethylester/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 36 g = 79 % der Theorie

Fp.: 88 - 89 °C

B e i s p i e l 2

N-(2-Cyanethyl)-3-methylcarbanilsäure-[3-(richlormethylcarbonylamino)-phenyl]-ester.

In eine Lösung aus 16,0 g N-(2-Cyanethyl)-3-methylanilin in 100 ml Acetonitril werden 31,7 g Chlorameisensäure-3-(trichlormethylcarbonylamino)-phenyl-ester, aufgenommen in 100 ml Acetonitril, eingetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 12,1 g N,N-Dimethylanilin versetzt. Dabei

216 084

-10-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

erfolgt ein Temperaturanstieg auf 46 °C. Die Reaktionsmischung wird noch 10 Minuten zum Sieden erhitzt, abgekühlt, in 500 ml Eiswasser eingerührt, die ausgefällte Substanz abfiltriert und aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 31,5 g = 72 % der Theorie

Fp.: 118 °C

Beispiel 3

N-Cyanmethylicarbanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylamino)-phenyl]-ester

In eine Lösung von 13,2 g N-Cyanmethylanilin in 150 ml Acetonitril werden 25,57 g Chlorameisensäure-[3-(tert.-butylcarbonylamino)-phenyl]-ester eingetragen, danach unter weiterem Rühren 12,1 g N,N-Dimethylanilin zugetropft und das Gemisch noch 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Der Ansatz wird nach dem Abkühlen in 1 l Eiswasser eingerührt, die sich abscheidende Substanz abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuum aus wenig Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 24,0 g = 68 % der Theorie

Fp.: 173 °C

Beispiel 4

N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester

29,2 g N-(2-Cyanethyl)-anilin werden in 200 ml Acetonitril gelöst und danch mit 23,97 g Chlorameisensäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester unter Rühren versetzt, wobei die Temperatur der Lösung auf 35 °C ansteigt. Nach Stehen über Nacht wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der verbleibende ölige Rückstand mit Wasser behandelt,

216 084

- 11 -

5.3.1980

AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

das Wasser abdekantiert und das Öl mittels eines 1 : 1-Gemisches aus Isopropylether/Isopropanol zur Kristallisation gebracht. Das Kristallisat wird anschließend aus Isopropanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16,59 g = 48 % der Theorie

Fp.: 142 °C

B e i s p i e l 5

N-Cyanmethyl-3-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester

Das aus 64,4 g (0,39 Mol) Propionsäure-3-hydroxyanilid hergestellte Kaliumsalz wird in 300 ml Acetonitril aufgenommen. Beim Eintropfen einer Lösung von 81,4 g (0,39 Mol) N-Cyanmethyl-N-(3-methylphenyl)-carbamoylchlorid in 250 ml Acetonitril unter Rühren in 5 Minuten steigt die Temperatur von 28 auf 44 °C. Anschließend wird 30 Minuten am Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen unter verminderter Druck wird in Essigester und Wasser gelöst, bei 0 °C mit wenig verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingedampft. Der zunächst ölige Rückstand kristallisiert aus Ether.

Ausbeute: 80,4 g = 61 % der Theorie

Fp.: 97 - 99 °C

In analoger Weise lassen sich die folgenden erfindungsge-mäßen Verbindungen herstellen.

216 084

-12-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 71 - 73 °C
N-Cyanmethylcarbanilsäure-(3-propionylaminophenyl)-ester	Fp.: 130 °C
N-(2-Cyanethyl)-3-methylcarbanilsäure-(3-propionylaminophenyl)-ester	Fp.: 149 - 151 °C
N-(2-Methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-propionylamino-phenyl]-ester	Fp.: 71 - 72 °C
N-(2-Cyanethyl)-4-methylcarbanilsäure-[3-propionylamino-phenyl]-ester	Fp.: 124 - 126 °C
N-(2-Cyanethyl)-2-methylcarbanilsäure-(3-propionylaminophenyl)-ester	Fp.: 120 - 122 °C
N-(2-Methoxyethyl)-3-methylcarbanilsäure-(3-propionylaminophenyl)-ester	Fp.: 82 - 84 °C
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-4-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	n _D ²⁰ : 1,5343
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-3-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	n _D ²⁰ : 1,5405
N-(2-Bromethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 86 - 87 °C
N-(2-Ethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 83 - 84 °C
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 126 - 128 °C
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-2-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 105 - 107 °C

216 084

-13-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
N-(1-Cyan-2-phenyl-ethyl)-N-methyl-carbaminsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 104 °C
N-(α -Cyanbenzyl)-N-ethyl-carbaminsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 76 °C
N-(2-Cyanethyl)-3-methylcarbanil-säure-[3-(tert.-butylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 122 °C
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 118 °C
N-(1,3-Dioxolan-2-yl-methyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 98 - 99 °C
3-Methoxy-N-(2-methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	n_D^{20} : 1,5614
N-(4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	n_D^{20} : 1,5559
N-Cyanmethylcarbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 152-153 °C
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 93 - 95 °C
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(2-methylpropionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 136 - 137 °C
N-(2-Chlorethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 101 - 102,5 °C
N-(2-Chlorethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 107 - 109 °C

216 084

-14-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

Name der Verbindung

Physikalische Konstante

N-(2-Phenylethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 93 - 94 °C
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(crotonoylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 117 - 119 °C
N-(2-Chlorethyl)-carbanilsäure-[3-(crotonoylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 131 - 133 °C
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 77 - 79 °C
N-(Aminocarbonylmethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonyl-amino)-phenyl]-ester	Fp.: 197 °C
N-(2-Aminocarbonylethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 166 °C
N-(2-Cyanethyl)-3-methylcarbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 175 °C
N-Cyanmethylecarbanilsäure-[3-(trichlormethylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 102 °C
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(trichlormethylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 137 °C
N-(2-Methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylamino)-phenyl]-ester	n_D^{20} : 1,5509
N-(2-Methoxyethyl)-3-methoxycarbanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylamino)-phenyl]-ester	n_D^{20} : 1,5482
N-(2-Methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 133 °C

216 084

-15-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

Name der Verbindung	Physikalische Konstante
N-(2-Methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(trichlormethylcarbonylamino)-phenyl]-ester	n_D^{20} : 1,5804
N-(2-Methoxyethyl)-3-methoxycarbanilsäure-[3-(trichlormethylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 135 °C
N-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethyl-valerylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 100 - 102 °C
N-(2-Ethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 109 °C
N-Cyanmethyl-3-chlorcarbanilsäure-[3-(trichlormethylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 162 °C
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-3-methyl-carbanilsäure-[3-(tert.-butyl-carbonylamino)-phenyl]-ester	zähes Öl
N-(2-Hydroxyethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 116 - 117 °C
N-(2-Methoxyethyl)-4-fluorcarbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 103 - 105 °C
N-(2-Ethoxyethyl)-4-fluorcarbanilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	Fp.: 77 - 79 °C

216 084

-16-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen farb- und geruchlose, kristalline oder ölige Substanzen dar, die in Aceton, Dimethylformamid, Isophoron, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid gut löslich sind.

Im folgenden wird die Herstellung einiger Ausgangsstoffe näher erläutert.

a) 2,2-Dimethylvaleriansäure-3-hydroxyanilid

In eine Lösung von 327 g (3 Mol) m-Aminophenol in etwa 1 l Essigsäureethylester werden nach Zugabe von 400 ml Wasser und 76 g Magnesiumoxid 445 g (3 Mol) 2,2-Dimethylvaleriansäurechlorid unter Rühren eingetropft, wobei die Temperatur durch Kühlung bei 10 - 20 °C gehalten wird. 1 Stunde wird bei Raumtemperatur nachgerührt. Dann werden bei 0 - 5 °C 400 ml konzentrierte Salzsäure eingetropft und 10 Minuten gerührt. Dann wird die organische Phase abgetrennt, mit Natriumchloridlösung neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Essigsäureethylester wird zum Teil abdestilliert und der Rückstand mit Pentan versetzt, worauf das Umsetzungsprodukt auskristallisiert.

Ausbeute: 550 g = 83 % der Theorie

Fp.: 155 - 156 °C

Analog werden erhalten:

Propionsäure-3-hydroxyanilid	Fp.: 183 - 185 °C
2-Methylpropionsäure-3-hydroxyanilid	Fp.: 180 °C
Crotonsäure-3-hydroxyanilid	Fp.: 158 - 159 °C

216 084

-17-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

b) Chlorameisensäure-3-(propionylamino)-phenylester

Eine Lösung von 177 ml Phosgen in 700 ml Essigsäure-ethylester wird mit 292 g (1,77 Mol) Propionsäure-3-hydroxyanilid versetzt. Unter Rühren und Kühlung auf 10 - 15 °C wird dann eine Lösung von 225 ml (1,77 Mol) N,N-Dimethylanilin in 300 ml Essigester eingetropft. Anschließend wird 30 Minuten bei 50 °C nachgerührt. Die auf 10 °C abgekühlte Lösung wird auf Eis gegossen, etwa 10 Minuten gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, und unter verminderter Druck eingedampft. Der Rückstand kristallisiert auf Zugabe von 600 ml Pentan.

Ausbeute: 327 g = 81 % der Theorie

Fp.: 72 - 73 °C

Analog werden erhalten:

Chlorameisensäure-3-(2-methylpropionyl- Fp.: 69 - 71 °C
amino)-phenyl-ester

Chlorameisensäure-3-(crotonoylamino)- n_D^{20} : 1,5327
phenylester

Chlorameisensäure-3-(2,2-dimethylvaleroyl- n_D^{20} : 1,5273
amino)-phenyl-ester.

c) Chlorameisensäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester

100 ml Phosgen werden bei - 20 °C kondensiert, dann in 1 l Essigsäureethylester aufgenommen und bei 0 °C unter Rühren mit 177,2 g Cyclopropancarbonsäure-3-hydroxyanilid vom Schmelzpunkt 184 °C versetzt. In dieses Reaktionsgemisch werden dann bei weiterer Kühlung 121 g N,N-Dimethylanilin eingetropft. Anschließend wird noch eine Stunde bei 40 °C

216 084

-18-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

nachgerührt, das überschüssige Phosgen durch einen Strom von Stickstoffgas ausgetrieben, der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und die Essigesterphase 2mal mit 250 ml Eiswasser extrahiert. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird diese mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der erhaltene Rückstand durch Zugabe von Petrolether zur Kristallisation gebracht. Man erhält so 207 g (86 % der Theorie) der oben genannten Substanz vom Schmelzpunkt 94 °C.

Auf analoge Weise werden dargestellt:

Chlorameisensäure-[3-(tert.-butylcarbonyl- Fp.: 75 °C
amino)-phenyl]-ester

Chlorameisensäure-[3-(trichlormethylcarbonyl- n_D^{20} : 1,5786
amino)-phenyl]-ester

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten und der überlegenen herbiziden Wirkung der erfindungsgemüßen Verbindungen.

Beispiel 6

Im Gewächshaus wurden die in der Tabelle aufgeführten erfindungsgemüßen Verbindungen in einer Aufwandmenge von 5 kg Wirkstoff/ha, gelöst in 500 l Wasser/ha, auf Solanum und Brassica als Testpflanzen im Nachauflaufverfahren gespritzt. 3 Wochen nach der Behandlung wurde das Behandlungsergebnis bonitiert, wobei

0 = keine Wirkung und

4 = Vernichtung der Pflanzen

bedeutet. Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, wurde in der Regel eine Vernichtung der Testpflanzen erreicht.

216 084

5.3.1980
AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

-19-

Erfindungsgemäße Verbindungen	Brassica	Solanum
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-Cyanmethylderbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-3-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-Methoxyethylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-4-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-2-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Methoxyethyl)-3-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-4-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-3-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4

5.3.1980
AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

216 084

Erfindungsgemäße Verbindungen	Brassica	Solanum
N-(2-Bromethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Ethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2,2-Dimethoxyethyl-2-methylcarbanil-säure-[3-(propionylamino)-phenyl]-	4	4
N-Cyanmethyl-3-methylcarbanilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(1-Cyan-2-phenyl-ethyl)-N-methyl-carbaminsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(α -Cyan-benzyl)-N-ethyl-carbaminsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-	4	4
N-(1,3-Dioxolan-2-yl-methyl)-carbanil-säure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4
3-Methoxy-N-(2-methoxyethyl)-carbenilsäure-[3-(propionylamino)-phenyl]-ester	4	4

5.3.1980
AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

216 084

Erfindungsgemäße Verbindungen	Brassica	Solanum
N-(4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-carbanilsäure-[3-(ethoxycarbonylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-Cyanmethylcarbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylaminio)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylaminio)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(2-methylpropionylaminio)-phenyl]-ester	4	4
N-(2,2-Diethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylaminio)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Chlorethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylaminio)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Chlorethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylaminio)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Phenylethyl)-carbanilsäure-[3-(propionylaminio)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(crotonoylaminio)-phenyl]-ester	4	4

5.3.1980
AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

216 084

Erfindungsgemüße Verbindungen	Brassica	Solanum
N-(2-Chlorethyl)-carbanilsäure-[3-(crotonoylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(2,2-dimethylvalerylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclopropyl-carbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-Cyanmethyl-carbanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-3-methyl-carbanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Cyanethyl)-carbanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(Cyanmethylecarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(trichlor-methylcarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Methoxyethyl)-3-methoxycarbonanilsäure-[3-(tert.-butylcarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(cyclo-propylcarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Methoxyethyl)-carbanilsäure-[3-(trichloromethylcarbonylaminoo)-phenyl]-ester	4	4

5.3.1980
AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

216 084

Erfindungsgemäße Verbindungen	Brassicae	Solanum
N-(2-Methoxyethyl)-3-methoxycarbonilsäure-[3-(trichlormethylicarbonylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Ethoxyethyl)-carbonilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Hydroxyethyl)-carbonilsäure-[3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl]-ester	4	4
N-(2-Methoxyethyl)-4-fluorcarbonilsäure-(3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl)-ester	4	4
N-(2-Ethoxyethyl)-4-fluorcarbonilsäure-(3-(cyclopropylcarbonylamino)-phenyl)-ester	4	4
N-Cyanmethyl-3-chlorcarbonilsäure-[3-(trichlor-methylcarbonylamino)-phenyl]ester	4	4
N-(2,2-Dimethoxyethyl)-3-methyl-carbonilsäure-[3-(tert.-butyl-carbonylamino)-phenyl]-ester	4	4
U n b e h a n d e l t	0	0

216 084

-24-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

B e i s p i e l 7

Im Gewächshaus wurden die aufgeführten Pflanzen nach dem Auflaufen mit den aufgeführten Mitteln in einer Aufwandsmenge von 3 kg Wirkstoff/ha behandelt. Die Mittel wurden zu diesem Zweck gleichmäßig über die Pflanzen versprüht. Die Auswertung erfolgte durch Bonitur, wobei 0 = "total vernichtet" und 10 = "nicht geschädigt" bedeuten. Hier zeigten 3 Wochen nach der Behandlung die erfindungsgemäßen Mittel eine hohe Selektivität bei ausgezeichneter Wirkung gegen das Unkraut. Die Vergleichsmittel zeigten diese Selektivität nicht.

-25-

5.3.1980

AP A 01 N/216 084
(56 035/12)

216 084

Erfindungsgemäße Mittel

N-(2-Cyanoethyl)-3-methyl-	-	10	10	10	0	0	0	0	0	0
carbanilsäure-[3-(propionyl- amino)-phenyl]-ester										
N-(2-Methoxyethyl)-3-methyl-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
carbanilsäure-[3-(propionyl- amino)-phenyl]-ester										
N-Cyanoethyl-3-methylcarbanil-10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
säure-[3-(propionylamino)- phenyl]-ester										
N-(α -Cyanbenzyl)-N-ethyl-	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0
carbaminsäure-[3-(propionyl- amino)-phenyl]-ester										
N-(2-Chlorethyl)-carbanil-10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0
säure-[3-(2,2-dimethylvaleryl- amino)-phenyl]-ester										
Vergleichsmittel (gemäß BE-PS 686 239)										
n-Butylcarbaminsäure-[3-(pro- pionylamino)-phenyl]-ester	0	5	0	1	5	0	0	0	0	0
Isobutylcarbaminsäure-[3-(pro- pionylamino)-phenyl]-ester	8	0	1	8	0	0	0	0	0	0

-26-

5.3.1980

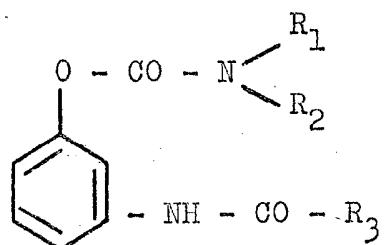
AP A 01 N/216 084

(56 035/12)

216 084

Erfindungsanspruch

Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Carbaminsäurephenylester der allgemeinen Formel



in der

R₁ C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Di-C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Cyan-C₁-C₂-alkyl, Halogen-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl, 1,3-Dioxolan-2-yl-methyl, 2-Methyl-1,3-Dioxolan-4-yl-methyl, 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methyl oder Aminocarbonylmethyl,

R₂ Phenyl, ein- oder zweifach durch Halogen und/oder Methyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl und

R₃ C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, Cyclopropyl oder Trichlormethyl darstellen oder R₁ Methyl oder Ethyl, R₂ α-Cyan-Benzyl oder 1-Cyan-2-phenylethyl und R₃ Ethyl bedeuten, in Mischung mit Träger- und/oder Hilfstoffen.