



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: C 07 C 59/68
C 07 C 69/712
A 01 N 31/16
A 01 N 37/38

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

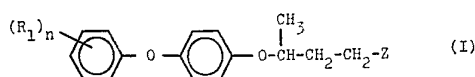
624 087

| | |
|--|---|
| ⑳ Gesuchsnummer: 10795/76 | ㉓ Inhaber: Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80 (DE) |
| ㉒ Anmeldungsdatum: 25.08.1976 | ㉔ Erfinder: Dr. Manfred Koch, Eppstein/Taunus (DE) Dr. Hermann Bieringer, Eppstein/Taunus (DE) Dr. Peter Langelüddeke, Hofheim/Taunus (DE) |
| ㉔ Patent erteilt: 15.07.1981 | |
| ㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1981 | ㉖ Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich |

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Phenoxy-phenoxy-propionsäurederivaten.

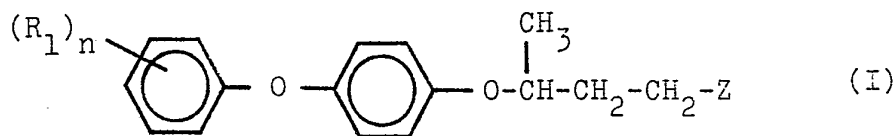
⑤⑦ Verbindungen der Formel I werden durch Umsetzung eines substituierten Phenoxyphenols mit einem entsprechenden γ -Valeriansäurederivat oder γ -Valerolacton hergestellt. Die Symbole in Formel I haben die im Patentanspruch 1 genannte Bedeutung.

Die erhaltenen Verbindungen weisen herbizide Eigenschaften auf.



PATENTANSPRÜCHE

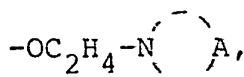
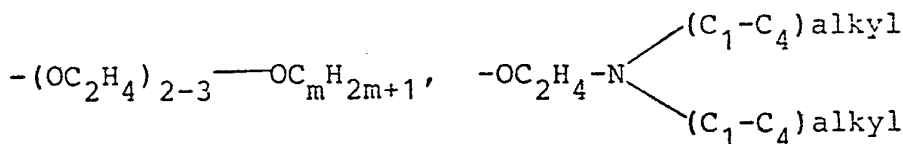
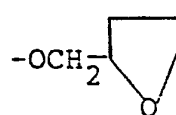
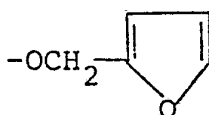
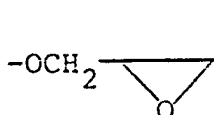
1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I



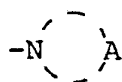
worin

R_1 Halogen, $-\text{CF}_3$ oder $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl,
 Z die Gruppen $-\text{CN}$, $-\text{CS-NH}_2$, $-\text{CO-R}_2$ oder
 $-\text{CH}_2\text{---O---R}_3$,

R_2 Hydroxy, $-\text{O-Kat}$, $(\text{C}_1\text{--C}_{12})$ -Alkoxy, welches gegeben-
 enfalls durch $-\text{OH}$, Halogen, $-\text{CF}_3$, $(\text{C}_1\text{--C}_6)$ -Alkoxy,
 $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy
 15 substituiert sein kann; Reste der Formeln



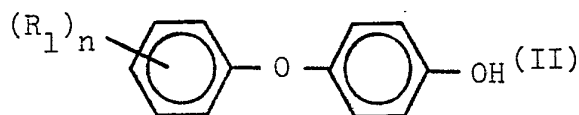
worin



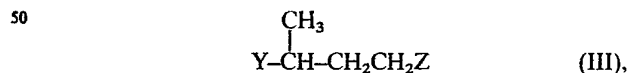
35 Kat das Kationenäquivalent einer anorganischen oder or-
 ganischen Base,
 n eine Zahl von 1 bis 3, sowie
 m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet,
 dadurch gekennzeichnet, dass man ein substituiertes Phenoxy-
 40 phenol der Formel II

den Pyrrolidinyl, Piperidinyl-, Morpholinyl- oder N-Methyl-
 piperazinylrest darstellt; $(\text{C}_5\text{--C}_6)$ -Cycloalkyl, das gegebenen-
 falls durch $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl und/oder Halogen substituiert sein
 kann; $(\text{C}_3\text{--C}_4)$ -Alkenyloxy, Cyclohexenyloxy, $(\text{C}_3\text{--C}_4)$ -Alkyl-
 45 oxy, das gegebenenfalls in 1-Stellung durch $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl
 und/oder Phenyl substituiert sein kann; Phenoxy, das gegeb-
 enfalls durch Halogen, $-\text{NO}_2$ und/oder $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl substi-
 tuert sein kann; $(\text{C}_1\text{--C}_6)$ -Alkylthio, Allylthio, Phenylthio, Ha-
 logenphenylthio, Amino, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkylamino, Hydroxyäthyl-
 amino, Di- $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -alkylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Mor-
 pholino; Anilino, das gegebenenfalls durch Halogen, $-\text{CF}_3$
 und/oder $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl substituiert sein kann, sowie Hydra-
 zino,

R_3 Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl, $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkylcarbonyl,
 Halogen $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -alkylcarbonyl, Benzoyl, das gegebenenfalls
 durch Halogen, $-\text{NO}_2$ und/oder $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkyl substituiert ist;
 $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkylcarbamoyl, Di- $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -alkylcarbamoyl, Phenyl-
 carbamoyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder
 $(\text{C}_1\text{--C}_3)$ -Alkyl substituiert sein kann; $(\text{C}_1\text{--C}_4)$ -Alkylsulfonyl,
 Phenylsulfonyl, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{SO}_3\text{Kat}$ sowie



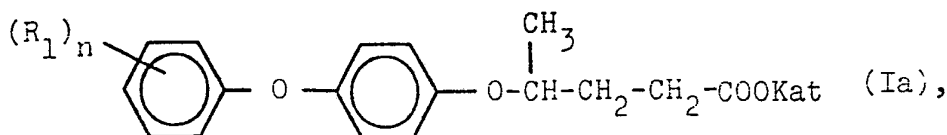
mir einem γ -Valeriansäurederivat der Formel III



worin Y Halogen bedeutet, unter basischen Bedingungen um-
 55 setzt und gegebenenfalls die erhaltene Verbindung in ein Salz
 überführt.

2. Verwendung der Verbindungen der Formel I, hergestellt
 nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1, als aktive Kompo-
 nente in herbiziden Mitteln.

3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel
 60 Ia

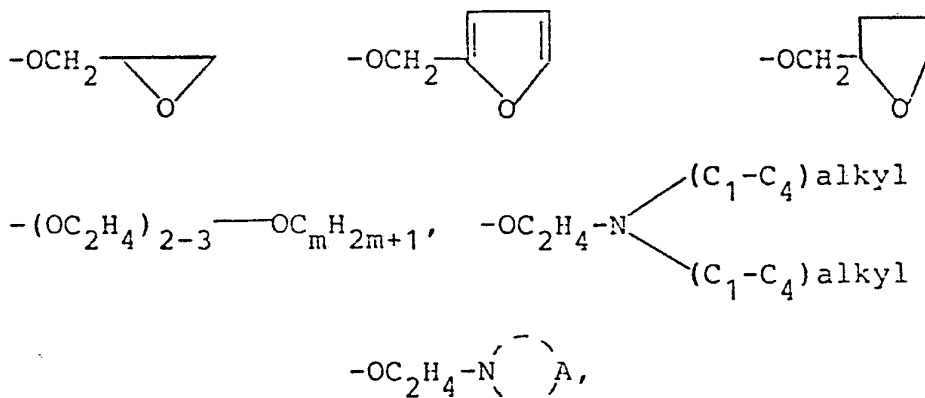


worin

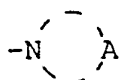
R₁ Halogen, -CF₃ oder (C₁-C₄)-Alkyl,

Kat das Kationenäquivalent einer anorganischen oder organischen Base,

R₂ Hydroxy, -O-Kat, (C₁-C₁₂)-Alkoxy, welches gegebenenfalls durch -OH, Halogen, -CF₃, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert sein kann; Reste der Formeln



worin



(C₁-C₃)-Alkyl substituiert sein kann; (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, -SO₃H oder -SO₃Kat. sowie

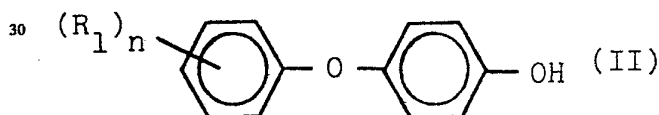
25 n eine Zahl von 1 bis 3 sowie

m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

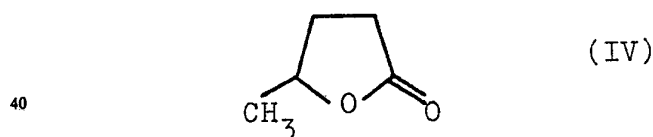
dadurch gekennzeichnet, dass man substituierte Phenoxyphenole der Formel II

den Pyrrolidinyl, Piperidinyl-, Morpholinyl- oder N-Methylpiperazinylrest darstellt; (C₅-C₆)-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder Halogen substituiert sein kann; (C₃-C₄)-Alkenyloxy, Cyclohexenyloxy, (C₃-C₄)-Alkinyloxy, das gegebenenfalls in 1-Stellung durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder Phenyl substituiert sein kann; Phenoxy, das gegebenenfalls durch Halogen, NO₂ und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann; (C₁-C₆)-Alkylthio, Allylthio, Phenylthio, Halogenphenylthio, Amino, (C₁-C₄)-Alkylamino, Hydroxyäthylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino; Anilino, das gegebenenfalls durch Halogen, -CF₃ und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann, sowie Hydrazino,

R₃ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl, Halogen(C₁-C₄)-alkylcarbonyl, Benzoyl, das gegebenenfalls durch Halogen, -NO₂ und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert ist; (C₁-C₄)-Alkylcarbamoyl, Di-(C₁-C₄)-alkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder



35 mit γ-Valerolacton der Formel IV



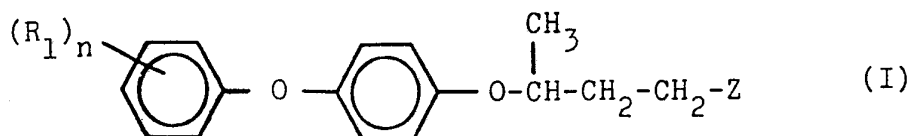
unter basischen Bedingungen umgesetzt und die erhaltene Verbindung gegebenenfalls in die freie Säure überführt.

45 4. Verwendung der Verbindungen der Formel Ia, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 3, als aktive Komponente in herbiziden Mitteln.

In den DE-PS 1 668 896 und 2 136 828 und den DE-OSn 2 223 894 und 2 433 067 sind Phenoxy-phenoxy-propionsäurederivate mit Halogen-, CF₃- und Alkylsubstitution im end-

ständigen Phenolring sowie herbizide Mittel auf Basis dieser Verbindungen beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

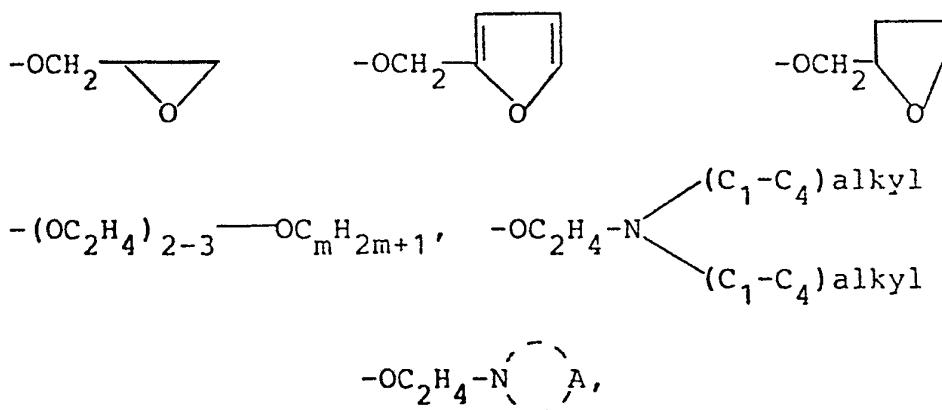


worin

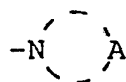
R₁ Halogen, -CF₃ oder (C₁-C₄)-Alkyl,

Z die Gruppen -CN, -CS-NH₂, -CO-R₂ oder -CH₂-O-R₃,

65 R₂ Hydroxy, -O-Kat, (C₁-C₁₂)-Alkoxy, welches gegebenenfalls durch -OH, Halogen, -CF₃, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert sein kann; Reste der Formeln



worin



den Pyrrolidiny, Piperidiny-, Morpholiny- oder N-Methylpiperazinyrest darstellt; (C₅-C₆)-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder Halogen substituiert sein kann; (C₃-C₄)-Alkenyloxy, Cyclohexenyloxy, (C₃-C₄)-Alkinyloxy, das gegebenenfalls in 1-Stellung durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder Phenyl substituiert sein kann; Phenoxy, das gegebenenfalls durch Halogen, -NO₂ und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann; (C₁-C₆)-Alkylthio, Allylthio, Phenylthio, Halogenphenylthio, Amino, (C₁-C₄)-Alkylamino, Hydroxyäthylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino; Anilino, das gegebenenfalls durch Halogen, -CF₃ und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann, sowie Hydrazino,

R₃ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl, Halogen(C₁-C₄)-alkylcarbonyl, Benzoyl, das gegebenenfalls durch Halogen, -NO₂ und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert ist; (C₁-C₄)-Alkylcarbonyl, Di-(C₁-C₄)-alkylcarbonyl, Phenylcarbonyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann; (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, -SO₃H oder -SO₃Kat sowie

Kat das Kationenäquivalent einer anorganischen oder organischen Base,

n eine Zahl von 1 bis 3 sowie

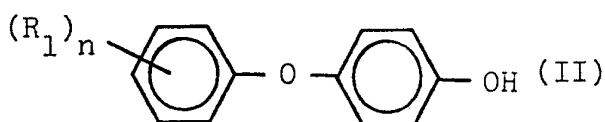
m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet.

Kat steht in erster Linie für Kationenäquivalente anorganischer Basen, wie Na⁺, K⁺, 1/2 Ca⁺⁺ und 1/2 Mg⁺⁺, ferner für NH₄⁺ und Kationen organischer Amine, wie der verschiedenen aliphatischen Mono-, Di- oder Trialkylamine, der entsprechenden Triäthanolamine, des Anilins, Methylanilins, Benzylamins und Diphenylamins. Hal bedeutet vorzugsweise Chlor oder Brom.

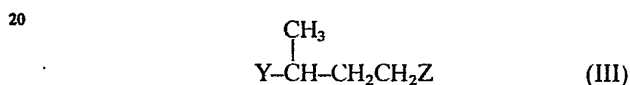
Sofern die Reste R₂ oder R₃ substituierte Phenylgruppen als Bestandteile enthalten, enthalten letztere bis zu drei, vorzugsweise jedoch einen Substituenten. Falls es sich bei diesem Substituenten um Alkylgruppen handelt, sind Methyl oder Äthyl bevorzugt.

Die Verbindungen der Formel I werden erfindungsgemäss hergestellt, indem man

a) ein substituiertes Phenoxyphenol der Formel II

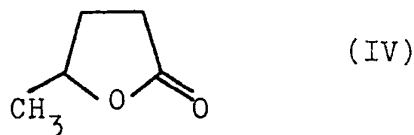


unter basischen Bedingungen mit einem γ -Valeriansäurederivat der Formel III



umsetzt, wobei Y Halogen, vorzugsweise Brom oder Chlor, bedeutet, oder

b) ein substituiertes Phenoxyphenol der Formel II unter basischen Bedingungen mit γ -Valerolacton der Formel IV



umsetzt.

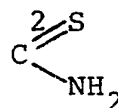
Bei der Variante a) arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen von 20° C bis zum Siedepunkt des Gemisches, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 80 und 160° C in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Als basische Mittel werden vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalicarbonate oder -hydroxide oder tertiäre organische Amine wie Pyridin oder Triäthylamin verwendet.

In Variante b) wird im allgemeinen mit einer äquivalenten oder überschüssigen Menge γ -Valerolacton (IV) bei Temperaturen von 100 bis 240° C, bevorzugt zwischen 160 und 220° C, umgesetzt. Die Verbindungen der Formel II werden bevorzugt als Alkaliphenolate eingesetzt. Die Reaktion kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden.

Die erhaltenen Verbindungen der Formel I können durch weitere, allgemein bekannte Reaktionen in andere Verbindungen der Formel I überführt werden, so z. B. durch Verseifung, Veresterung, Amidierung, Dehydratisierung, Reduktion oder Oxydation. Die funktionelle Gruppe Z = COOH kann z. B. mit Halogenierungsmitteln (z. B. SOCl₂) in Säurehalogenide, mit Aminen in Amide, mit Basen in Carbonsäuresalze mit Alkoholen in Ester überführt werden.

Ester können auch durch Umsetzung des entsprechenden Säurehalogenids mit Alkoholen oder durch Alkylierung von Salzen der Säure z. B. mittels Halogenverbindungen oder Dialkylsulfaten dargestellt werden.

Die funktionelle Gruppe Z = CN kann z. B. durch Dehydratisierung von primären Amiden (Z = CONH₂) mit Phosphorpentoxid, die funktionelle Gruppe Z =



z. B. durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Nitrile ($Z = \text{CN}$), die funktionelle Gruppe $Z = -\text{CH}_2\text{OH}$ z. B. durch Reduktion der Esterfunktion mittels Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden. Diese Methoden sind allgemein bekannt und dem Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Verbindungen der Formel I zeigen im Vor- und Nachaufverfahren gute herbizide Wirksamkeit gegen eine Reihe wichtiger Schädgräser.

Andererseits werden auch hohe Dosierungen durch dikotyle Kulturpflanzen und verschiedene Getreidearten gut toleriert, so dass sich diese Verbindungen vorzüglich zur selektiven Bekämpfung von Schädgräsern in landwirtschaftlichen Kulturen eignen.

In herbiziden Mitteln werden die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 2–95 Gew. % eingesetzt. Sie können als benetzbares Pulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel oder Granulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Benetzbares Pulver sind in Wasser gleichmässig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff ausser einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxyäthylisierte Alkylphenole, polyoxäthylisierte Oleyl- oder Stearylamine, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten und Zusatz eines nicht ionischen Netzmittels, beispielsweise eines polyoxäthylisierten Alkylphenols oder eines polyoxäthylisierten Oleyl- oder Stearylamins, erhalten.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde.

Versprühbare Lösungen, wie sie vielfach in Sprühdosen gehandelt werden, enthalten den Wirkstoff in einem organischen Lösungsmittel gelöst, daneben befindet sich z. B. als Treibmittel ein Gemisch von Fluorchlorkohlenwasserstoffen und/oder Kohlendioxid.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrat mittels Klebmitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen, wie Sand, Kaolinite, oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise – gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln – hergestellt werden.

Bei herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. In benetzbaren Pulvern variiert die Wirkstoffkonzentration z. B. zwischen etwa 10 und 95%, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 80%. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt z. T. davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei benetzbaren Pulvern und emulgierbaren Konzentraten mittels Wasser. Staubförmige und granulierten Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äusseren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,1 und 10,0 kg/ha Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,1 und 5 kg/ha.

Formulierungsbeispiele

Beispiel A:

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus

15 Gewichtsteilen Wirkstoff

75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und

10 10 Gewichtsteilen oxäthylisiertes Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

Beispiel B:

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver

15 wird erhalten, indem man

25 Gewichtsteile Wirkstoff

64 Gewichtsteile kaolinhaltiges Quarz als Inertstoff

10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und

20 1 Gewichtsteil oleylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel

mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel C:

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man

25 10 Gewichtsteile Wirkstoff und

90 Gewichtsteile Talkum als Inertstoff

mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel D:

30 Ein Granulat besteht z. B. aus etwa

2–15 Gewichtsteilen Wirkstoff und

98–85 Gewichtsteilen inerten Granulatmaterialien, wie z. B.

Attapulgit, Bimsstein und Quarzsand.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

4-[4'-(2'',4'')-Dichlorphenoxy]-phenoxy]-valeriansäure

20,3 g 4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-phenol werden in 25 ml

absolutem Äthanol gelöst. Dazu gibt man 2,12 g metallisches

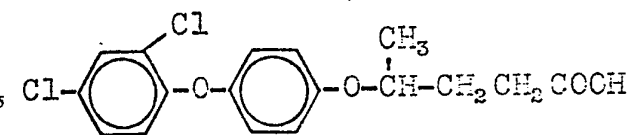
40 Natrium und destilliert nach Auflösen des Natriums Äthanol ab. Zum festen 4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-phenol-Natrium gibt man nun 10 g γ -Valerolacton und erhitzt 24 Stunden bei

210° C. Man säuert mit konz. Salzsäure an und löst den Rück-

50 stand in Toluol. Die Toluolphase wird mehrmals mit gesättigter wässrig-methanolischer Bikarbonatlösung (50%ig) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man nach Umkristallisieren aus

Cyclohexanon 23,9 g = 80% d. Th. 4-[4'-(2'',4'')-Dichlorphenoxy]-phenoxy]-valeriansäure vom Fp. 88° C.

50 xy)-phenoxy]-valeriansäure vom Fp. 88° C.



Analog werden dargestellt:

2. 4-[4'-(4'')-Chlorphenoxy]-phenoxy]-valeriansäure,

60 Fp. 65–66° C

3. 4-[4'-(4'')-Trifluormethylphenoxy]-phenoxy]-valeriansäure

Beispiel 4

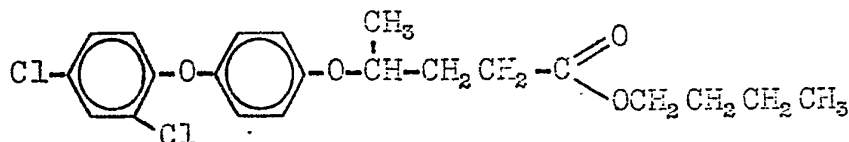
65 4-[4'-(2'',4'')-Dichlorphenoxy]-phenoxy]-valeriansäure-butylester

25,9 g 4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-phenol und 14,5 g Kaliumcarbonat in 150 ml Dimethylformamid werden 1,5 Stun-

den unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend tropft man bei 80° C 20 g 4-Chlorvaleriansäurebutylester zu und erhitzt das Gemisch 12 Stunden auf 120° C. Nach Abfiltrieren des Salzniederschlags wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird in Toluol aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach Abziehen des Toluols im Vakuum wird der Rückstand im Feinvakuum destilliert.

Man erhält 32,1 g = 78% d. Th. an 4-[4'-(2'',4''-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-valeriansäurebutylester vom $K_{p0,02}$ 206° C.



Analog erhält man unter Verwendung von 4-Chlorvaleronitril:

5. 4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-valeronitril

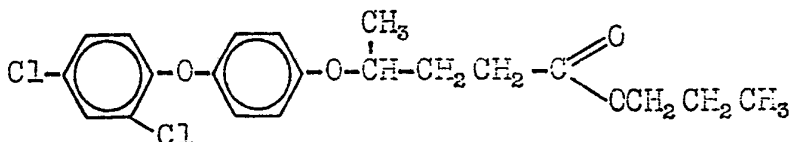
Beispiel 6

4-[4'-(2'',4''-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure-n-propylester

29 g 4-[4'-(2'',4''-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure (aus Beispiel 1) werden mit 30 ml Toluol und 12 g Thionyl-

chlorid bis zum Ende der Gasentwicklung auf 60° C erhitzt. Anschliessend wird Toluol und überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird in Toluol aufgenommen und zu einer Lösung von 6 g n-Propanol und 8,5 g Triäthylamin in 50 ml Toluol getropft. Nach Zugabe wird 1 Stunde bei 50° C nachgerührt, anschliessend Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Hochvakuum destilliert.

Man erhält 27,5 g 4-[4'-(2'',4''-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure-n-propylester vom $K_{p0,01}$ 200° C.



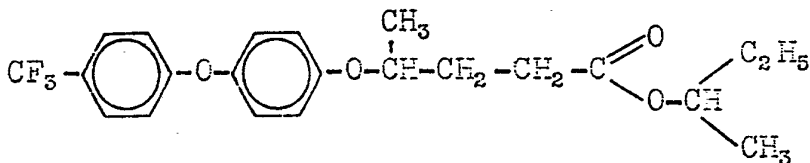
Beispiel 7

4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure-sek.-butylester

29 g 4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure, 1 ml konz. Schwefelsäure und 25 ml Butanol-2 werden in 300 ml Chloroform gelöst und bis zum Ende der Wasserabscheidung etwa 2-4 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschlies-

send wird mit gesättigter Natriumbikarbonatlösung neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird im Feinvakuum destilliert.

Man erhält 29,2 g = 87,5% d. Th. 4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure-sek.-butylester vom $K_{p0,1}$ 178° C.

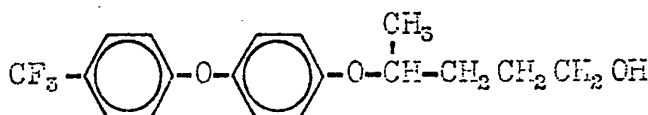


Beispiel 8

4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentanol-1

Zu einer Suspension von 1,25 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Äther tropft man 20,4 g 4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-valeriansäureisobutylester (aus Beispiel 7) zu. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stunde unter Rückfluss nachgerührt. Anschliessend gibt man zuerst langsam 10 ml

Äthylacetat, anschliessend 40 ml Wasser, schliesslich unter starkem Rühren so viel N-H₂SO₄ zu, bis der Niederschlag von Aluminiumhydroxid gelöst ist. Die Ätherphase wird mit Natriumbikarbonatlösung neutral gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach der Destillation im Feinvakuum erhält man 15,4 g = 90,5% d. Th. an 4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentanol-1 vom $K_{p0,07}$ 174° C.



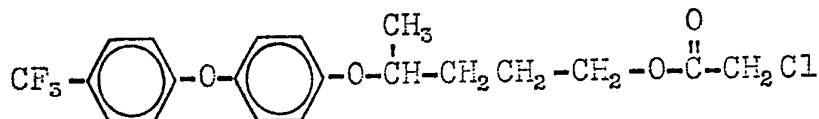
Beispiel 9

1-Chloracetyloxy-4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentan

Zu einer Lösung von 17,0 g 4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentanol-1 und 5,55 g Triäthylamin in 60 ml absolutem Toluol tropft man bei Raumtemperatur 6,45 g Chloracetylchlorid. Nach Zugabe wird 1 Stunde bei 50° C

nachgerührt, dann der Niederschlag abfiltriert, die Toluollösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 18,5 g = 89% d. Th. 1-Chloracetyloxy-4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentan.



Analog wurden hergestellt:

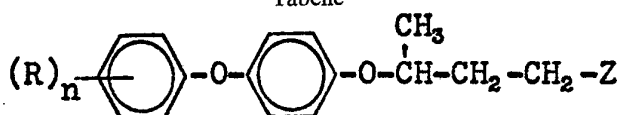
10. 1-Benzoyloxy-4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentan
11. 1-Methylsulfonyloxy-4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentan

12. 1-N,N-Dimethylcarbamoyloxy-4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentan.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird etwa 10 Stunden bei 60° C nachgerührt.

- 20 Weitere nach obigen Beispielen erhältliche Verbindungen der Formel I sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle




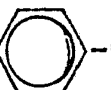

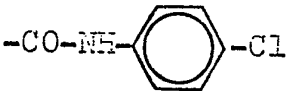
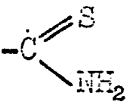
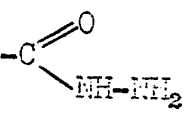
| Beispiel Nr. | (R) _n | Z | physik. Daten | dargestellt nach Beispiel |
|--------------|---------------------|--|-----------------------------|---------------------------|
| 13 | 4-CF ₃ | -COOCH ₃ | Kp _{0,2} : 168° C | 4 |
| 14 | 2,4-Cl ₂ | -COOCH ₃ | | 4 |
| 15 | 4-Cl | -COOCH ₃ | | 4 |
| 16 | 4-CF ₃ | -COOC ₂ H ₅ | | 6 |
| 17 | 4-CF ₃ | -COOC ₃ H ₇ (n) | Kp _{0,06} : 169° C | 6 |
| 18 | 4-CF ₃ | -COOC ₃ H ₇ (i) | | 6 |
| 19 | 2,4-Cl ₂ | -COOC ₂ H ₅ | | 6 |
| 20 | 2,4-Cl ₂ | -COOC ₃ H ₇ (i) | | 6 |
| 21 | 4-Cl | -COOC ₃ H ₇ (n) | Kp _{0,2} : 187° C | 7 |
| 22 | 4-CF ₃ | -COOC ₈ H ₁₇ (n) | | 7 |
| 23 | 4-CF ₃ | -COOCH ₂ CH ₂ Cl | | 6 |
| 24 | 4-CF ₃ | -COOCH(CH ₃)C ₂ H ₅ | | 7 |
| 25 | 4-Cl | -COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | | 7 |
| 26 | 4-CF ₃ | -COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | | 6 |
| 27 | 2,4-Cl ₂ | -COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃ | | 6 |
| 28 | 4-CF ₃ | -COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂ | | 7 |
| 29 | 4-CF ₃ | -COOCH(CH ₂ Cl) ₂ | | 6 |
| 30 | 4-CF ₃ | -COO-(CH ₂ CH ₂ O) ₂ C ₂ H ₅ | | 7 |
| 31 | 4-CF ₃ | -COO(CH ₂) ₂ OCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ | | 7 |
| 32 | 4-CF ₃ | -CONH ₂ | | 6 |
| 33 | 4-CF ₃ | -COO-CH ₂ -  | | 6 |
| 34 | 4-CF ₃ | -COOCH ₂ CH ₂ OH | | 6 |
| 35 | 4-CF ₃ | -COOCH ₂ CH ₂ SCH ₃ | | |
| 36 | 4-CF ₃ | -CCO-  -Cl | 6 | 6 |
| 37 | 4-CF ₃ | -C(=O)-  | | 6 |
| 38 | 4-CF ₃ | -COO-CH ₂ -CH=CH ₂ | 6 | 6 |
| 39 | 4-CF ₃ | -COO-CH ₂ -C≡CH | | 6 |

Tabelle (Fortsetzung)

| Beispiel Nr. | (R) _n | Z | physik. Daten | dargestellt nach Beispiel |
|--------------|---------------------|---|---------------|---------------------------|
| 40 | 2,4-Cl ₂ |  | | 6 |
| 41 | 4-CF ₃ |  | | |
| 42 | 4-CF ₃ |  | | |
| 43 | 4-CF ₃ | -COOMg ^{1/2} | | |
| 44 | 4-CF ₃ | -COONH(C ₂ H ₄ OH) ₃ | | |
| 45 | 2,4-Cl ₂ | -COOMg ^{1/2} | | |
| 46 | 4-Br-2-Cl | -COOCH ₃ | | 4 |
| 47 | 4-Br-2-Cl | -COOCH ₂ -CH(CH ₃) ₂ | | 7 |

Biologische Beispiele

Beispiel I

Samen von Gräsern wurden in Töpfen ausgesät und die als Spritzpulver formulierten erfindungsgemässen Präparate in verschiedenen Dosierungen auf die Erdoberfläche gesprüht.

Anschliessend wurden die Töpfe für 4 Wochen in einem Gewächshaus aufgestellt. Das Resultat der Behandlung (ebenso auch bei den folgenden Beispielen) wurde durch eine Bonitierung nach dem Schema von Bolle (Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 16, 1964, 92-94) ermittelt:

| Wertzahl | Unkräutern | Schadwirkung in % an Kulturpflanzen |
|----------|---------------|-------------------------------------|
| 1 | 100 | 0 |
| 2 | 97,5 bis <100 | > 0 bis 2,5 |
| 3 | 95 bis < 97,5 | > 2,5 bis 5 |
| 4 | 90 bis < 95 | > 5 bis 10 |
| 5 | 85 bis < 90 | >10 bis 15 |
| 6 | 75 bis < 85 | >15 bis 25 |
| 7 | 65 bis < 75 | >25 bis 35 |
| 8 | 32,5 bis < 65 | >35 bis 37,5 |
| 9 | 0 bis < 32,5 | >67,5 bis 100 |

Die Ergebnisse von Tabelle I verdeutlichen, dass die Verbindungen bereits in sehr niedrigen Dosierungen hervorragende herbizide Wirksamkeit haben. Sie sind den Vergleichssubstanzen 2,4-DB und 2-[4'-(2'',4''-Dibromphenoxy)-pheno-

xy]-propionsäuremethylester sowohl an Wirkungsbreite als auch auf Grund ihrer Wirkung bei niedrigen Dosierungen erheblich überlegen.

Tabelle I
Vorauslaufwirkung gegen Schadgräser

| Beispiel Nr. | kg/ha A.S. | AV | AL | SET | PA | PT | LO | EC |
|--------------|------------|----|----|-----|----|----|----|----|
| 1 | 2,5 | 6 | 4 | 1 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | 0,6 | 6 | 4 | 1 | 3 | 2 | 1 | 2 |
| | 0,15 | 8 | 4 | 1 | 5 | 2 | 2 | 3 |
| 6 | 2,5 | 4 | 1 | 1 | 4 | 1 | 1 | 1 |
| | 0,6 | 5 | 1 | 1 | 7 | 2 | 2 | 1 |
| | 0,15 | 6 | 4 | 2 | 8 | 5 | 5 | 2 |

AV: Avena; AL: Alopecurus; SET: Setaria; PA: Poa annua; PT: Poa trivialis; LO: Lolium; EC: Echinochloa

Tabelle I (Fortsetzung)
Vorauslaufwirkung gegen Schadgräser

| Beispiel Nr. | kg/ha A.S. | AV | AL | SET | PA | PT | LO | EC |
|---|---------------|----|----|-----|----|----|----|----|
| 2,4-DB | 2,5 | 8 | 7 | 8 | 5 | 4 | 6 | 5 |
| | 0,6 | 8 | 8 | 9 | 8 | 6 | 8 | 8 |
| | 0,15 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 |
| 2-[4'-(2'',4'')-Dibromphen- oxy)-phenoxy]-propion- säuremethylester | 2,5 | 8 | 3 | 2 | 3 | 6 | 1 | 1 |
| | 0,6 | 9 | 8 | 8 | 7 | 8 | 5 | 2 |
| | 0,15 | 9 | 9 | 8 | 9 | 9 | 8 | 6 |

AV: Avena; AL: Alopecurus; SET: Setaria; PA: Poa annua; PT: Poa trivialis; LO: Lolium; EC: Echinochloa

Beispiel II

In einem weiteren Versuch wurde bei gleicher Versuchsan- 20
ordnung die Wirkung der Verbindungen auf Kulturpflanzen
geprüft. Die in Tabelle II angeführten Werte zeigen, dass die
Verbindungen selbst in hohen Dosierungen von 2,5 kg/ha kei-
nerlei Schäden an einer grösseren Anzahl von Kulturpflanzen
verschiedener botanischer Familien hervorrufen.

Tabelle II
Wirkung auf Kulturpflanzen

| Verbindung aus | Beispiel 1 | | Beispiel 6 | |
|----------------|------------|-----------|------------|-----------|
| | 2,5 kg/ha | 0,6 kg/ha | 2,5 kg/ha | 0,6 kg/ha |
| Zuckerrübe | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Sonnenblume | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Raps | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Erbse | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Sojabohne | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Buschbohne | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Lein | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Baumwolle | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Tomate | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Karotte | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Gurke | 1 | 1 | 1 | 1 |