



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



12 PATENTSCHRIFT A5

624 087

21 Gesuchsnummer: 10795/76

73 Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

22 Anmeldungsdatum: 25.08.1976

72 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

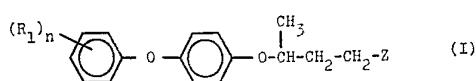
74 Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.07.1981

54 Verfahren zur Herstellung von Phenoxy-phenoxy-propionsäurederivaten.

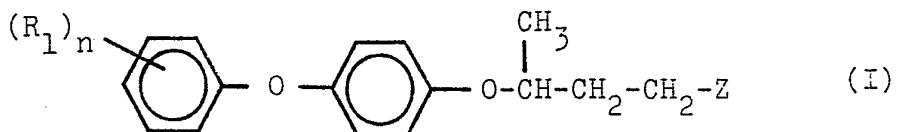
57 Verbindungen der Formel I werden durch Umsetzung eines substituierten Phenoxyphenols mit einem entsprechenden γ -Valeriansäurederivat oder γ -Valerolacton hergestellt. Die Symbole in Formel I haben die im Patentanspruch 1 genannte Bedeutung.

Die erhaltenen Verbindungen weisen herbizide Eigenschaften auf.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel I

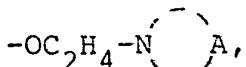
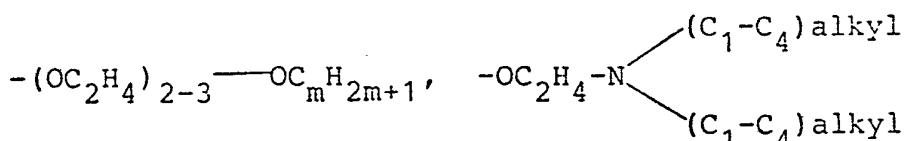
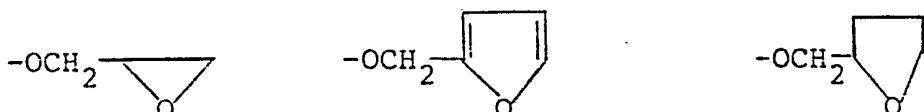


worin

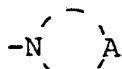
R_1 Halogen, $-\text{CF}_3$ oder (C_1-C_4) -Alkyl,
 Z die Gruppen $-\text{CN}$, $-\text{CS-NH}_2$, $-\text{CO-R}_2$ oder
 $-\text{CH}_2-\text{O-R}_3$,

R_2 Hydroxy, $-\text{O-Kat}$, $(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch $-\text{OH}$, Halogen, $-\text{CF}_3$, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert sein kann; Reste der Formeln

15



worin



den Pyrrolidinyl, Piperidinyl-, Morphinyl- oder N-Methyl-piperazinylrest darstellt; (C_5-C_6) -Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch (C_1-C_4) -Alkyl und/oder Halogen substituiert sein kann; (C_3-C_4) -Alkenyloxy, Cyclohexenyloxy, (C_3-C_4) -Alkinyloxy, das gegebenenfalls in 1-Stellung durch (C_1-C_4) -Alkyl und/oder Phenyl substituiert sein kann; Phenoxy, das gegebenenfalls durch Halogen, $-\text{NO}_2$ und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann; (C_1-C_6) -Alkylthio, Allylthio, Phenylthio, Halogenphenylthio, Amino, (C_1-C_4) -Alkylamino, Hydroxyäthylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morphinolo; Anilino, das gegebenenfalls durch Halogen, $-\text{CF}_3$ und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann, sowie Hydrazino,

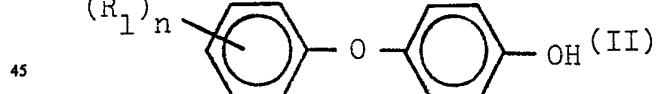
R_3 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl, Halogen(C_1-C_4)-alkylcarbonyl, Benzoyl, das gegebenenfalls durch Halogen, $-\text{NO}_2$ und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert ist; (C_1-C_4) -Alkylcarbamoyl, Di- (C_1-C_4) -alkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder (C_1-C_3) -Alkyl substituiert sein kann; (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, $-\text{SO}_3\text{H}$ oder $-\text{SO}_3\text{Kat}$ sowie

35 Kat das Kationenäquivalent einer anorganischen oder organischen Base,

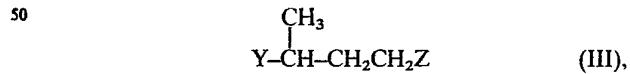
n eine Zahl von 1 bis 3, sowie

m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

dadurch gekennzeichnet, dass man ein substituiertes Phenoxy-40 phenol der Formel II



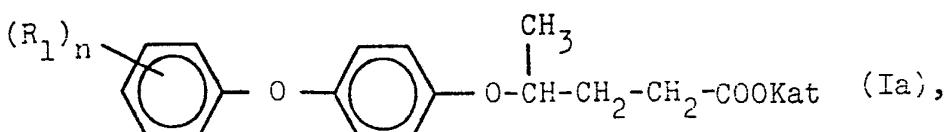
mir einem γ -Valeriansäurederivat der Formel III



worin Y Halogen bedeutet, unter basischen Bedingungen umgesetzt 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 Komponente in herbiziden Mitteln.

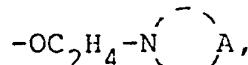
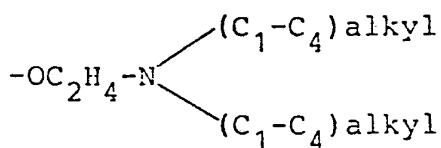
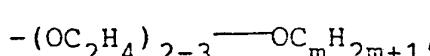
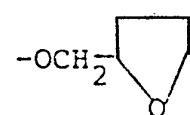
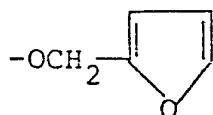
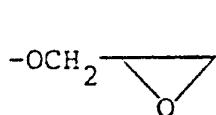
3. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel 60 Ia



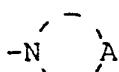
worin

R_1 Halogen, $-CF_3$ oder (C_1-C_4) -Alkyl,
Kat das Kationenäquivalent einer anorganischen oder organischen Base,

R_2 Hydroxy, $-O$ -Kat, (C_1-C_{12}) -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch $-OH$, Halogen, $-CF_3$, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert sein kann; Reste der Formeln

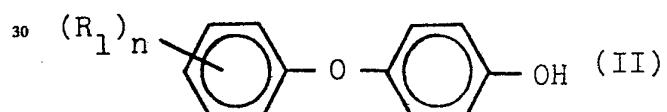


worin

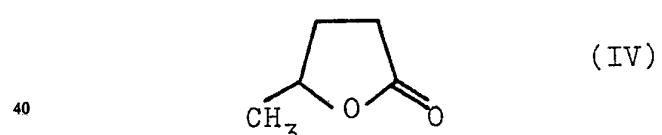


(C_1-C_3) -Alkyl substituiert sein kann; (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, $-SO_3H$ oder $-SO_3$ Kat. sowie

25 n eine Zahl von 1 bis 3 sowie
 m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet,
dadurch gekennzeichnet, dass man substituierte Phenoxyphenoole der Formel II



35 mit γ -Valerolacton der Formel IV



unter basischen Bedingungen umsetzt 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.

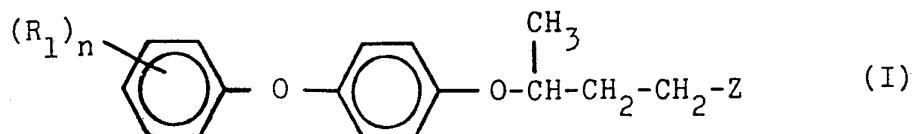
den Pyrrolidinyl, Piperidinyl-, Morpholinyl- oder N-Methyl-piperazinylrest darstellt; (C_5-C_6) -Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch (C_1-C_4) -Alkyl und/oder Halogen substituiert sein kann; (C_3-C_4) -Alkenyloxy, Cyclohexyloxy, (C_3-C_4) -Alkinyloxy, das gegebenenfalls in 1-Stellung durch (C_1-C_4) -Alkyl und/oder Phenyl substituiert sein kann; Phenoxy, das gegebenenfalls durch Halogen, NO_2 und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann; (C_1-C_6) -Alkylthio, Allylthio, Phenylthio, Halogenphenylthio, Amino, (C_1-C_4) -Alkylamino, Hydroxyäthylamino, Di- (C_1-C_4) -alkylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino; Anilino, das gegebenenfalls durch Halogen, $-CF_3$ und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert sein kann, sowie Hydrazino,

R_3 Wasserstoff, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl, Halogen(C_1-C_4)-alkylcarbonyl, Benzoyl, das gegebenenfalls durch Halogen, $-NO_2$ und/oder (C_1-C_4) -Alkyl substituiert ist; (C_1-C_4) -Alkylcarbamoyl, Di- (C_1-C_4) -alkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder

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-, CF_3 - und Alkylsubstitution im end-

ständigen Phenolring sowie herbizide Mittel auf Basis dieser Verbindungen beschrieben.

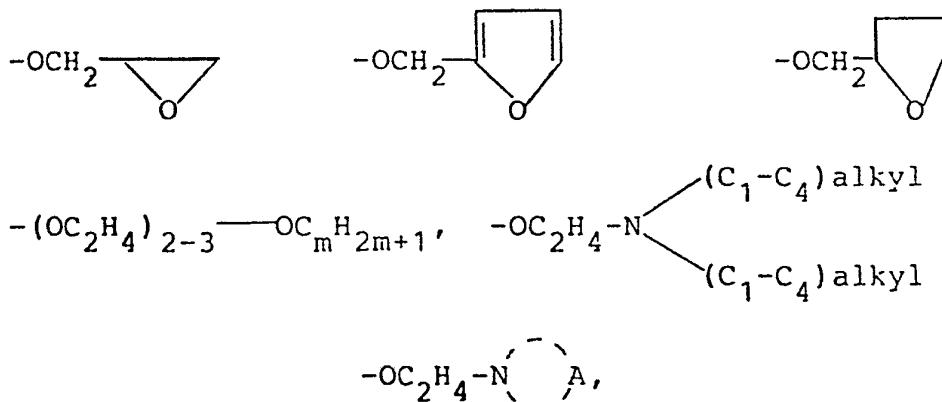
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I



worin

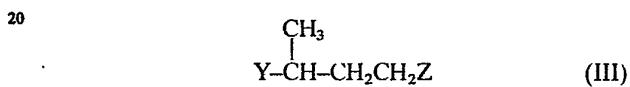
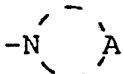
R_1 Halogen, $-CF_3$ oder (C_1-C_4) -Alkyl,
Z die Gruppen $-CN$, $-CS-NH_2$, $-CO-R_2$ oder
 $-CH_2-O-R_3$.

65 R_2 Hydroxy, $-O$ -Kat, (C_1-C_{12}) -Alkoxy, welches gegebenenfalls durch $-OH$, Halogen, $-CF_3$, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylthio, Phenyl, Phenoxy oder Halogenphenoxy substituiert sein kann; Reste der Formeln



worin

unter basischen Bedingungen mit einem γ -Valeriansäurederivat der Formel III



den Pyrrolidinyl, Piperidinyl-, Morpholinylyl- oder N-Methyl-piperazinylrest darstellt; (C_5-C_6)-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch (C_1-C_4)-Alkyl und/oder Halogen substituiert sein kann; (C_3-C_4)-Alkenyloxy, Cyclohexenyloxy, (C_3-C_4)-Alkinyloxy, das gegebenenfalls in 1-Stellung durch (C_1-C_4)-Alkyl und/oder Phenyl substituiert sein kann; Phenoxy, das gegebenenfalls durch Halogen, $-NO_2$ und/oder (C_1-C_4)-Alkyl substituiert sein kann; (C_1-C_6)-Alkylthio, Allylthio, Phenylthio, Halogenphenylthio, Amino, (C_1-C_4)-Alkylamino, Hydroxyäthylamino, Di-(C_1-C_4)-alkylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino; Anilino, das gegebenenfalls durch Halogen, $-CF_3$ und/oder (C_1-C_4)-Alkyl substituiert sein kann, sowie Hydrazino,

R₃ Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl, Halogen(C_1-C_4)-alkylcarbonyl, Benzoyl, das gegebenenfalls durch Halogen, $-NO_2$ und/oder (C_1-C_4)-Alkyl substituiert ist; (C_1-C_4)-Alkylcarbamoyl, Di-(C_1-C_4)-alkylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, das gegebenenfalls durch Halogen und/oder (C_1-C_4)-Alkyl substituiert sein kann; (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, $-SO_3H$ oder $-SO_3K$ sowie

Kat das Kationenäquivalent einer anorganischen oder organischen Base,

n eine Zahl von 1 bis 3 sowie

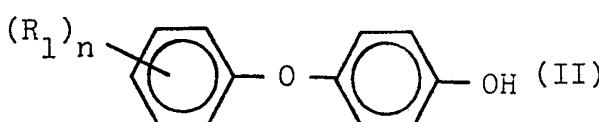
m eine Zahl von 1 bis 6 bedeutet.

Kat steht in erster Linie für Kationenäquivalente anorganischer Basen, wie Na^+ , K^+ , $\frac{1}{2}Ca^{++}$ und $\frac{1}{2}Mg^{++}$, ferner für NH_4^+ 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.

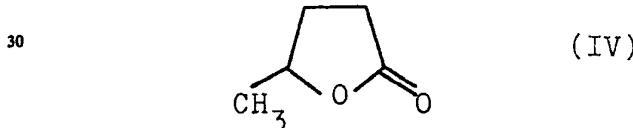
Die Verbindungen der Formel I werden erfundungsgemäß hergestellt, indem man

a) ein substituiertes Phenoxyphenol der Formel II



umsetzt, wobei Y Halogen, vorzugsweise Brom oder Chlor, 25 bedeutet, oder

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



umsetzt.

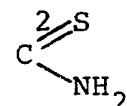
Bei der Variante a) arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen von 20°C bis zum Siedepunkt des Gemisches, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 80 und 160°C in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol, Xylo, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Als basische Mittel werden vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalikarbonate 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. $SOCl_2$) 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 = $CONH_2$) mit Phosphorpentoxid, die funktionelle Gruppe Z =



z. B. durch Anlagerung von Schwefelwasserstoff an Nitrile (Z = CN), die funktionelle Gruppe Z = -CH₂OH 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 Nachauflaufverfahren gute herbizide Wirksamkeit gegen eine Reihe wichtiger Schadgräser.

Anderseits werden auch hohe Dosierungen durch dikotyle Kulturpflanzen und verschiedene Getreidearten gut toleriert, so dass sich diese Verbindungen vorzüglich zur selektiven Bekämpfung von Schadgräsern 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. polyoxäthylierte Alkylphenole, polyoxäthylierte 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 polyoxäthylierten Alkylphenols oder eines polyoxäthylierten Oleyl- oder Stearylamins, erhalten.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit 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 Verdünnen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem 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 granulierte 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 erfor-

derliche 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.

5 Formulierungsbeispiele

Beispiel A:

- Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus
15 Gewichtsteilen Wirkstoff
75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und
10 Gewichtsteilen oxäthyliertes Nonylphenol (10 AeO) als Emulgator.

Beispiel B:

- Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird erhalten, indem man
25 Gewichtsteile Wirkstoff
64 Gewichtsteile kaolinhaltiges Quarz als Inertstoff
10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und
1 Gewichtsteil oleylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und
20 Dispergiermittel
mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel C:

- Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man
25 Gewichtsteile Wirkstoff und
90 Gewichtsteile Talkum als Inertstoff
mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

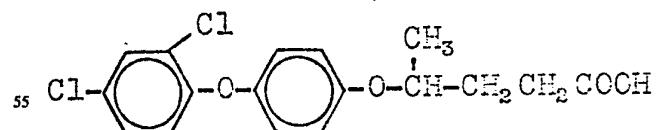
Beispiel D:

- Ein Granulat besteht z. B. aus etwa
2–15 Gewichtsteilen Wirkstoff und
98–85 Gewichtsteilen inerten Granulatmaterialien, wie z. B.
Attapulgit, Bimsstein und Quarzsand.

35 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 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 Rückstand 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 Cyclohexan 23,9 g = 80% d. Th. 4-[4'-(2'',4''-Dichlorphenoxy)-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

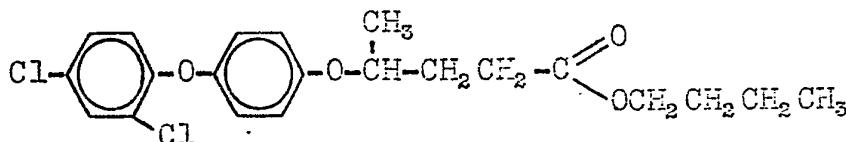
Beispiel 4

- 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 $K_{p,0,02}$ 5 206° C.



Analog erhält man unter Verwendung von 4-Chlorvaleronitril:

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

Beispiel 6

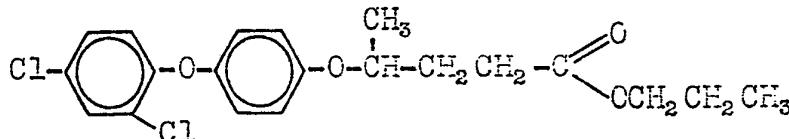
4-[4'-(2'',4''-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure-n-propylester

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

20 8,5 g Triäthylamin in 50 ml Toluol getropft. Nach Zugabe wird 1 Stunde bei 50° C nachgeführt, 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 $K_{p,0,01}$ 200° C.



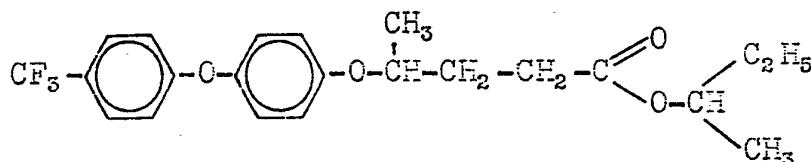
Beispiel 7

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 Wasserausscheidung 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.

40 Man erhält 29,2 g = 87,5% d. Th. 4-[4'-(4''-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-valeriansäure-sek.-butylester vom $K_{p,0,1}$ 178° C.



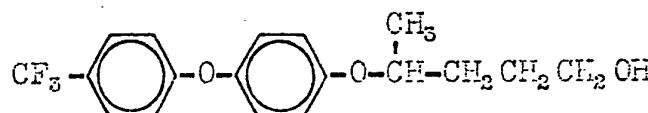
Beispiel 8

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 beendigter Zugabe wird 1 Stunde unter Rückfluss nachgeführt. Anschliessend gibt man zuerst langsam 10 ml

55 Äthylacetat, anschliessend 40 ml Wasser, schliesslich unter starkem Rühren so viel $N-H_2SO_4$ 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 $K_{p,0,07}$ 174° C.

60



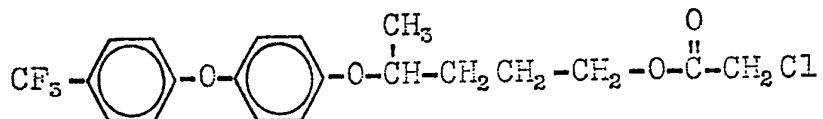
Beispiel 9

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:

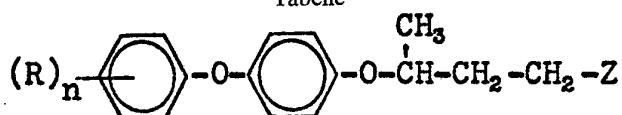
10. 1-Benzoyloxy-4-[4'-(4"-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentan
 11. 1-Methylsulfonyloxy-4-[4'-(4"-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pentan

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

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

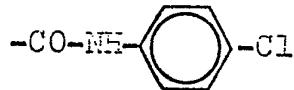
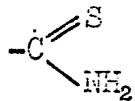
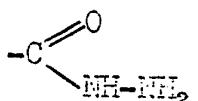
20 Weitere nach obigen Beispielen erhältliche Verbindungen der Formel I sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

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	
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)		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	Kp _{0,2} : 187°C	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		
35	4-CF ₃	-COOCH ₂ CH ₂ SCH ₃		6
36	4-CF ₃	-COO--Cl		6
37	4-CF ₃	-C(=O)-SC ₂ H ₅		6
38	4-CF ₃	-COO-CH ₂ -CH=CH ₂		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	-COOMg1/2		
44	4-CF ₃	-COONH(C ₂ H ₄ OH) ₃		
45	2,4-Cl ₂	-COOMg1/2		
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 erfundungsgemäßen 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	Schadwirkung in % an	
	Unkräutern	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
Voraufwirkung 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)
Voraufwirkung 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-
ordnung die Wirkung der Verbindungen auf Kulturpflanzen
geprüft. Die in Tabelle II angeführten Werte zeigen, dass die

20 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