



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 D 307/20
A 01 N 43/08

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



PATENTSCHRIFT A5

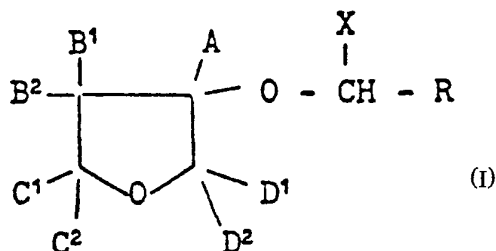
(11)

635 090

<p>(21) Gesuchsnummer: 3936/82</p> <p>(62) Teilgesuch von: 2234/78</p> <p>(22) Anmeldungsdatum: 01.03.1978</p> <p>(30) Priorität(en): 03.03.1977 DE 2709144</p> <p>(24) Patent erteilt: 15.03.1983</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1983</p>	<p>(73) Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)</p> <p>(72) Erfinder: Thomas Schmidt, Wuppertal (DE) Wilfried Draber, Wuppertal (DE)</p> <p>(74) Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p>
---	--

(54) **Verfahren zur Herstellung von neuen Tetrahydrofuranäther-Derivaten sowie ihre Verwendung als Herbizide.**

(57) Neue Tetrahydrofuranäther-Derivate der allgemeinen Formel

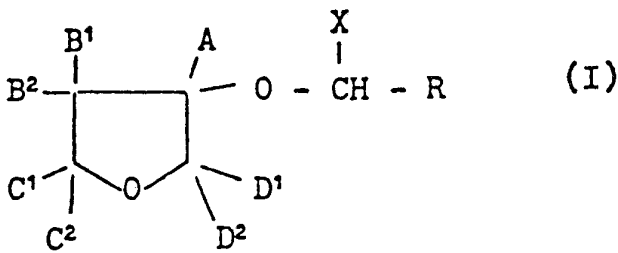


in welcher die Reste A, B¹, B², C¹, C², D¹, D², R und X die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, werden erhalten, indem man Butandiole in Gegenwart eines sauren Katalysators erhitzt.

Die neuen Stoffe weisen starke herbizide Wirkung auf und können deshalb zur Bekämpfung von Unkraut verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere zur selektiven Unkrautbekämpfung in verschiedenen Kulturen von Nutzpflanzen.

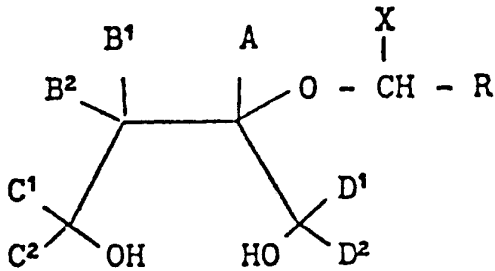
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Tetrahydrofuran-äther-Derivaten der Formel I



in welcher

A für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, B¹, B², C¹, C², D¹ und D² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen, R für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und X für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, dadurch gekennzeichnet, dass man Butandiole der Formel IV



in welcher

A, B¹, B², C¹, C², D¹, D², R und X die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines sauren Katalysators erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhitzung in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgt.

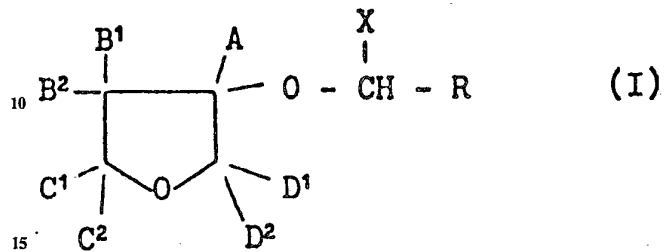
3. Verwendung der gemäss dem Verfahren nach Anspruch 1 erhaltenen Tetrahydrofuranäther-Derivate der Formel I als wenigstens eine Wirkstoffkomponente in herbiziden Mitteln.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Tetrahydrofuranäther-Derivaten sowie ihre Verwendung als Herbizide.

Es ist bekannt geworden, dass Chloracetanilide, wie beispielsweise 2-Äthyl-6-methyl-N-(1'-methyl-2'-methoxy-äthyl)-chloracetanilid als Herbizide, insbesondere zur Bekämpfung von grasartigen Unkräutern, verwendet werden

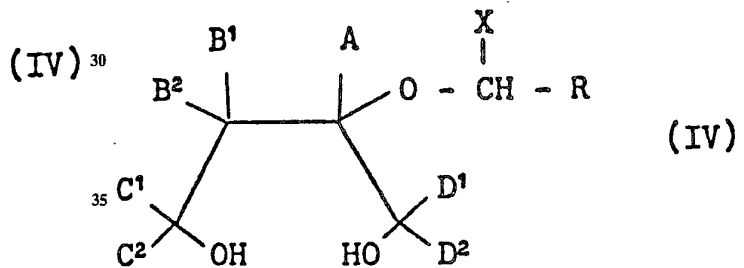
können (vergleiche Deutsche Offenlegungsschrift 2 328 340). Diese Verbindungen sind in ihrer Selektivität jedoch nicht immer befriedigend.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von 5 neuen Tetrahydrofuranäther-Derivaten der Formel I



in welcher

A für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, B¹, B², C¹, C², D¹ und D² gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen, R für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und X für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, ist dadurch gekennzeichnet, dass man Butandiole der Formel IV



in welcher

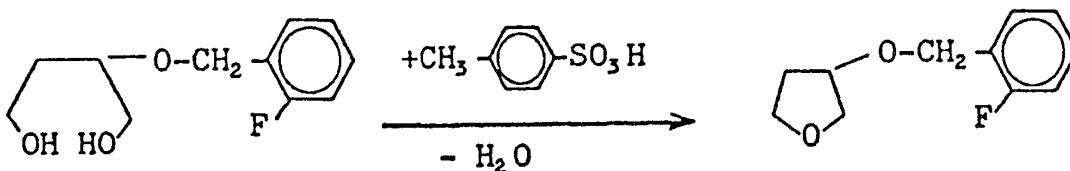
A, B¹, B², C¹, C², D¹, D², R und X die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines sauren Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erhitzt.

Diese neuen erfindungsgemäss herstellbaren Tetrahydrofuranäther-Derivate weisen starke herbizide, insbesondere selektiv-herbizide Eigenschaften auf.

Überraschenderweise sind die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Tetrahydrofuranäther-Derivate der Formel I den vorbekannten Gräserbekämpfungsmitteln, wie beispielsweise 2-Äthyl-6-methyl-N-(1'-methyl-2'-methoxyäthyl)-chloracetanilid, in der herbiziden Wirkung deutlich überlegen und zeigen ausserdem eine ausgezeichnete Selektivität in wichtigen Kulturpflanzen. Die erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe stellen somit eine wesentliche Bereicherung der herbiziden Mittel, insbesondere der Gräserherbizide, dar.

Verwendet man 2-(2-Fluorbenzyloxy)-butan-1,4-diol als Ausgangsstoff und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Die für das erfindungsgemässe Verfahren als Ausgangsstoffe zu verwendenden Butandiole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel steht A vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3–6 Kohlenstoffatomen, für Alkenyl und Alkyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten vorzugsweise in Frage kommen:

Halogen, Alkyl und Alkoxy mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor.

In der Formel IV sind B¹, B², C¹, C², D¹ und D² gleich oder verschieden und stehen vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil, Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor, Chlor und Brom stehen, sowie für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei A bereits genannten in Frage kommen. M steht vorzugsweise für die Alkalimetalle, Natrium und Kalium sowie die Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium (jeweils 1 Äquivalent).

In der Formel IV steht R vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Phenyl und Naphthyl, die einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten tragen können. Als Substituenten seien vorzugsweise genannt: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom; Alkyl und Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 5 Halogenatomen, insbesondere mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor, Chlor und Brom stehen; gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Alkyl und Alkoxy mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenoxy-carbonyl; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; die Methylendioxy-Gruppe sowie der Tri-, Tetra- oder Pentamethylen-Rest. X steht vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl und Alkyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor sowie für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei A bereits genannten in Frage kommen.

Die Butandiole der Formel (IV) sind bekannt, bzw. lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. Man erhält sie z. B., indem man aus einem Äpfelsäureester und einem Benzylhalogenid in Gegenwart von Silberoxid den Äther herstellt und diesen dann in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie z. B. Äther, bei 0–50°C mit komplexen Metallhydriden reduziert.

Als Ausgangsstoffe der Formel (IV) seien beispielsweise genannt:

- 2-Benzyl-2-butanol-1,4-diol
- 2-(2-Fluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 2-(2-Fluorbenzyl-3,3-dimethyl-2-butanol-1,4-diol
- 2-(2-Fluorbenzyl-2,3-dimethyl-2-butanol-1,4-diol
- 2-(2-Methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol

Die erfindungsgemässe Umsetzung wird ohne Lösungsmittel durchgeführt. Für die erfindungsgemässe Umsetzung

können jedoch als Verdünnungsmittel vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel wie Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe oder chlorierte Kohlenwasserstoffe in Frage kommen.

Die erfindungsgemässe Umsetzung wird in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt. Man kann alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen sauren Katalysatoren einsetzen. Hierzu gehören vorzugsweise organische Säuren, wie p-Toluolsulfonsäure, anorganische Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, sowie Metallhalogenide, wie Aluminiumchlorid.

Die Reaktionstemperaturen können in einem grösseren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 80 und 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 100 und 220°C.

Zur Isolierung der Endprodukte wird im allgemeinen das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert und anschliessend das Wasser in üblicher Weise abgetrennt.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in verschiedenen geometrischen Isomeren vorliegen, die in unterschiedlichen Mengenverhältnissen anfallen können. Ausserdem liegen sie jeweils als optische Isomere vor. Sämtliche Isomeren werden erfindungsgemäss beansprucht.

Als Beispiele für besonders wirksame Vertreter der erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe seien ausser den Herstellungsbeispielen und den Beispielen der Tabelle 1 genannt:

- 3-Benzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Difluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Dimethylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Chlor-6-methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-Benzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Difluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Dimethylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Chlor-6-methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-Benzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Difluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Dimethylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Chlor-6-methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-Benzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Difluorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2,6-Dimethylbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-chlorbenzyl-2-butanol-1,4-diol
- 3-(2-Fluor-6-methylbenzyl-2-butanol-1,4-diol

3-(2-Chlor-6-methylbenzyloxy)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-5-methyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-5-phenyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 3-Benzyloxy-4,4-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Fluorbenzyloxy)-4,4-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Chlorbenzyloxy)-4,4-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Methylbenzyloxy)-4,4-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-4,4-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-Benzyloxy-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Fluorbenzyloxy)-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Chlorbenzyloxy)-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Methylbenzyloxy)-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-Benzyloxy-2,2-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Fluorbenzyloxy)-2,2-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Chlorbenzyloxy)-2,2-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Methylbenzyloxy)-2,2-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-2,2-dimethyl-tetrahydrofuran
 3-Benzyloxy-5-äthyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Fluorbenzyloxy)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Chlorbenzyloxy)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 3-(2-Methylbenzyloxy)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 3-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-5-äthyl-tetrahydrofuran

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäss herstellbaren Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Senf (*Sinapis*), Kresse (*Lepidium*), Labkraut (*Galium*), Sternmiere (*Stellaria*), Kamille (*Matricaria*), Hundskamille (*Anthemis*), Knopfkraut (*Galinsoga*), Gänsefuss (*Chenopodium*), Brennessel (*Urtica*), Kreuzkraut (*Senecio*), Fuchsschwanz (*Amaranthus*), Portulak (*Portulaca*), Spitzkette (*Xanthium*), Winde (*Convolvulus*), Prunkwinde (*Ipomoea*), Knöterich (*Polygonum*), Sesbanie (*Sesbania*), Ambrosie (*Ambrosia*), Kratzdistel (*Cirsium*), Distel (*Carduus*), Gänsedistel (*Sonchus*), Nachtschatten (*Solanum*), Sumpfkresse (*Rorippa*), Rotala, Büchsenkraut (*Lindernia*), Taubnessel (*Lamium*), Ehrenpreis (*Veronica*), Schönmalve (*Abutilon*), Emex, Stechapfel (*Datura*), Veilchen (*Viola*), Hanfnessel, Hohlzahn (*Galeopsis*), Mohn (*Papaver*), Flockenblume (*Centaurea*).

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Baumwolle (*Gossypium*), Sojabohne (*Glycine*), Rübe (*Beta*), Möhre (*Daucus*), Gartenbohne (*Phaseolus*), Erbse (*Pisum*), Kartoffel (*Solanum*), Lein (*Linum*), Prunkwinde (*Ipomoea*), Bohne (*Vicia*), Tabak (*Nicotiana*), Tomate (*Lycopersicon*), Erdnuss (*Arachis*), Kohl (*Brassica*), Lattich (*Lactuca*), Gurke (*Cucumis*), Kürbis (*Cucurbita*).

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Hühnerhirse (*Echinochloa*), Borstenhirse (*Setaria*), Hirse (*Panicum*), Fingerhirse (*Digitaria*), Lieschgras (*Phleum*), Rispengras (*Poa*), Schwingel (*Festuca*), Eleusine, Brachiaria, Lolch (*Lolium*), Trespe (*Bromus*), Hafer (*Avena*), Zypergras (*Cyperus*), Mohrenhirse (*Sorghum*), Quecke (*Agropyron*), Hundszahngas (*Cynodon*), Monocharia, Fimbristylis, Pfeilkraut (*Sagit-*

taria), Sumpfried (*Eleocharis*), Simse (*Scirpus*), Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Straussgras (*Agrostis*), Fuchsschwanzgras (*Alopecurus*), Windhalm (*Apera*).

5 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Reis (*Oryza*), Mais (*Zea*), Weizen (*Triticum*), Gerste (*Hordeum*), Hafer (*Avena*), Roggen (*Secale*), Mohrenhirse (*Sorghum*), Hirse (*Panicum*), Zuckerrohr (*Saccharum*), Ananas (*Ananas*), Spargel (*Asparagus*), Lauch (*Allium*).

10 Die Verwendung der erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

15 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen z.B. Forst-, Zierge-
 20 hölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe
 25 können vorzugsweise zur selektiven Unkraut- und insbesondere Ungräserbekämpfung in verschiedenen Kulturen eingesetzt werden. Mit den erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffen ist es – im Gegensatz zu den als Gräserherbizide
 30 bekämpfbaren Ungräser *Avena fatua* oder *Alopecurus* gleichzeitig mit anderen Schadgräsern, z.B. *Digitaria*, *Echinochloa*, *Panicum* und/oder *Setaria* in Kulturen, wie Zuckerrüben, Sojabohnen, Bohnen, Baumwolle, Raps, Erdnüssen, Gemüsearten, Mais und Reis erfolgreich zu
 35 bekämpfen.

Die neuen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der
 40 Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder
 45 Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im
 50 wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie
 55 Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind,
 60 z.B. Aerosol-Treibgase, wie Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure,
 65 Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel; nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglycol-Äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsul-

fonate sowie Eiweisshydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die neuen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen zur Verstärkung und Ergänzung ihres Wirkungsspektrums je nach beabsichtigter Verwendung mit anderen herbiziden Wirkstoffen kombiniert werden, wobei Fertigformulierung oder Tankmischung möglich ist.

Besonders hervorzuheben sind die Kombinationen der neuen Wirkstoffe mit 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metamitron) für Rübenkulturen, 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metribuzin) für Sojabohnen, Tomaten und Kartoffeln und 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (Atrazin) für Mais und Sojabohnen, mit 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Diuron) und 3-(3-Trifluor-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Fluomethuron) für Baumwolle.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-%.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen und Giessen.

Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in grösseren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effekts ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,1 und 10 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 kg/ha.

Die neuen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Bevorzugt werden sie im Voraufverfahren eingesetzt. Sie können

auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäss herstellbaren Wirkstoffe besitzen nicht nur herbizide Eigenschaften, sondern darüberhinaus auch eine fungizide und insektizide Wirksamkeit.

Die guten herbiziden Wirkungen der erfindungsgemäss herstellbaren neuen Wirkstoffe und ihre selektiven Einsatzmöglichkeiten gehen aus nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiel A Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglycoläther

Zur Herstellung einer zweckmässigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmässigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

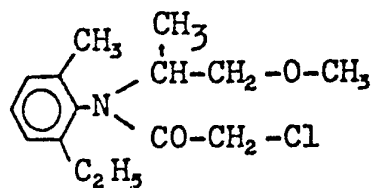
0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

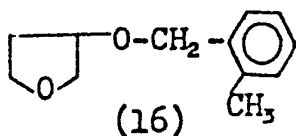
Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

Tabelle A
Pre-emergence-Test

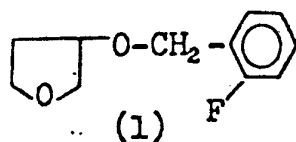
Wirkstoff	Wirkstoffaufwand kg/ha	Zucker- rüben	Raps	Soja- bohnen	Mais	Baumwolle	Echinochloa crus galli	Avena fatua	Alopecurus myosuroides	Poa annua
-----------	------------------------	------------------	------	-----------------	------	-----------	---------------------------	----------------	---------------------------	-----------



(bekannt)



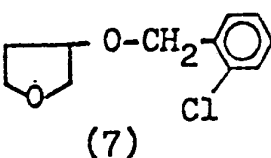
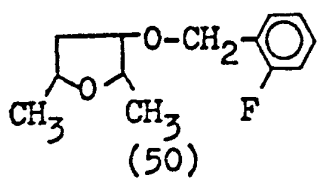
(16)



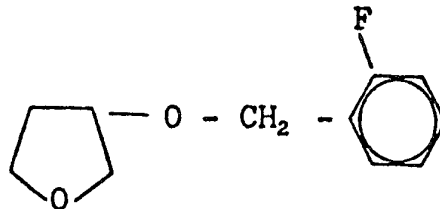
(1)

	1,5	10	30	30	20	0	90	65	50	70
	1,0	10	10	20	10	0	90	65	40	50
	1,5	0	0	0	0	0	100	100	100	100
	1,0	0	0	0	0	0	100	90	100	90
	1,5	0	0	0	0	0	100	100	100	100
	1,0	0	0	0	0	0	100	90	100	100

Tabelle A (Fortsetzung)
Pre-emergence-Test

Wirkstoff	Wirkstoff- aufwand kg/ha	Zucker- rüben	Raps	Soja- bohnen	Mais	Baumwolle	Echinochloa crus galli	Avena fatua	Alopecurus myosuroides	Poa annua
 (7)	1,5	0	0	0	0	0	100	100	100	100
	1,0	0	0	0	0	0	100	100	100	100
 (50)	1,5	0	0	0	80	0	100	100	100	100
	1,0	0	0	0	40	0	100	90	90	100

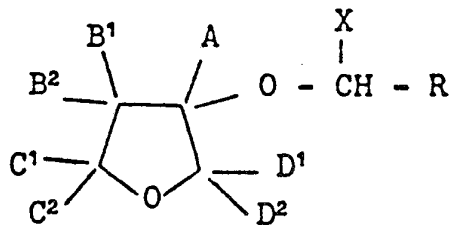
Herstellungsbeispiele
Beispiel 1



4,26 g (0,02 Mol) 2-(2-Fluorbenzyloxy)-butan-1,4-diol werden mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und im Wasserstrahlvakuum langsam bis auf 200°C erhitzt. Man erhält im Destillat ein Gemisch aus Reaktionswasser und 3-(2-Fluorbenzyloxy)-tetrahydrofuran. Nach fraktionierter

³⁵ Destillation erhält man 3,8 g (97,5% der Theorie) 3-(2-Fluorbenzyloxy)-tetrahydrofuran vom Siedepunkt 140°C/14 mm. In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Tabelle 1



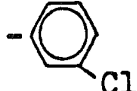
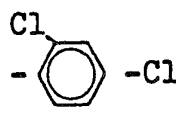
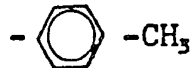
Bsp. Nr.	A	B ¹	B ²	C ¹	C ²	D ¹	D ²	X	R	Physikal. Konst. Fp. (°C) Kp. (°C)/mm Hg-Säule
2	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	95/0,2
3	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	105/0,2
4	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	145/14

Tabelle 1 (Fortsetzung)

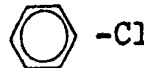
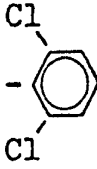
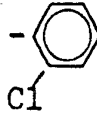
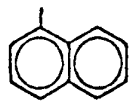
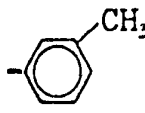

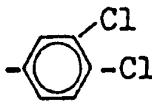
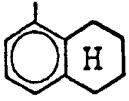
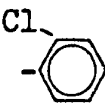
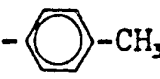
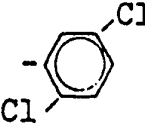
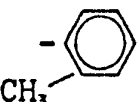
Bsp. Nr.	A	B ¹	B ²	C ¹	C ²	D ¹	D ²	X	R	Physikal. Konst. Fp. (°C) Kp. (°C)/mm Hg-Säule
5	H	H	H	H	H	H	H	H	-  -Cl	90/0,08
6	H	H	H	H	H	H	H	H		106/0,1
7	H	H	H	H	H	H	H	H	-  -Cl	80/0,06
8	H	H	H	H	H	H	H	H		155/0,3
9	H	H	H	H	H	H	H	H	-  -CH ₃	80/0,2
10	H	H	H	H	H	H	H	H	-  -	85/0,2
11	H	H	H	H	H	H	H	H	-  -Cl	120/0,1
12	H	H	H	H	H	H	H	H		127/0,1
13	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		87-89/0,1
14	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	-  -CH ₃	109/0,1
15	H	H	H	H	H	H	H	H	-  -Cl	150/0,3
16	H	H	H	H	H	H	H	H	-  -CH ₃	97/0,1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

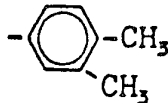
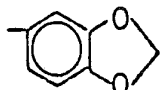
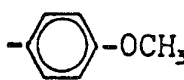
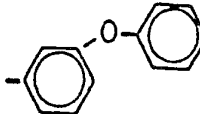
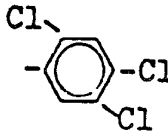
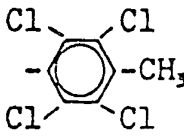
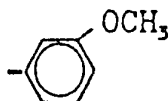
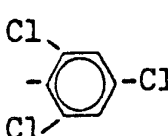
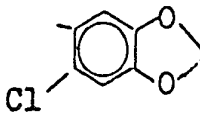
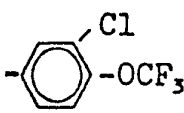
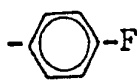
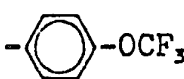
Bsp. Nr.	A	B ¹	B ²	C ¹	C ²	D ¹	D ²	X	R	Physikal. Konst. Fp. (°C) Kp. (°C)/mm Hg-Säule
17	H	H	H	H	H	H	H	H		114/0,1
18	H	H	H	H	H	H	H	H		121/0,1
19	H	H	H	H	H	H	H	H		104/0,1
20	H	H	H	H	H	H	H	H		163/0,1
21	H	H	H	H	H	H	H	H		135/0,1
22	H	H	H	H	H	H	H	H		50
23	H	H	H	H	H	H	H	H		111/0,015
24	H	H	H	H	H	H	H	H		125/0,1
25	H	H	H	H	H	H	H	H		158/1,5
26	H	H	H	H	H	H	H	H		114/0,1
27	H	H	H	H	H	H	H	H		104/0,1
28	H	H	H	H	H	H	H	H		99/0,1

Tabelle 1. (Fortsetzung).

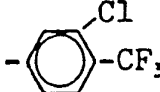
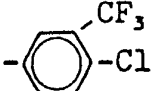
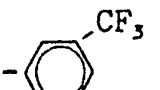
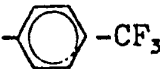
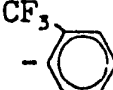
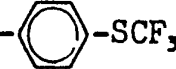
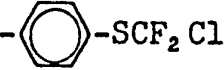


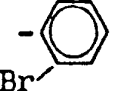
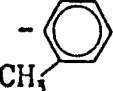
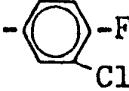
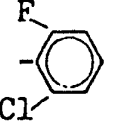
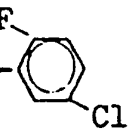
Bsp. Nr.	A	B'	B''	C'	C''	D'	D''	X	R	Physikal. Konst. Fp. (°C) Kp. (°C)/mm Hg-Säule
29	H	H	H	H	H	H	H	H		127/0,1
30	H	H	H	H	H	H	H	H		112/0,1
31	H	H	H	H	H	H	H	H		95/0,1
32	H	H	H	H	H	H	H	H		97/0,1
33	H	H	H	H	H	H	H	H		97/0,1
34	H	H	H	H	H	H	H	H		112/0,1
35	H	H	H	H	H	H	H	H		114/0,1
36	H	H	H	H	H	H	H			122/0,1
37	H	H	H	H	H	H	H	H		104/0,1
38	H	H	H	H	H	H	H	H		96/0,1 ('S'-Form)
39	H	H	H	H	H	H	H	H		91/0,09
40	H	H	H	H	H	H	H	H		90/0,09
41	H	H	H	H	H	H	H	H		94/0,1

Tabelle I (Fortsetzung)

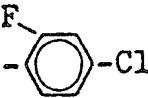

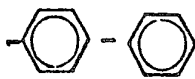
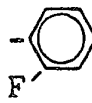


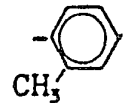

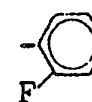
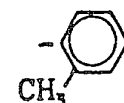
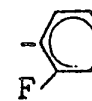

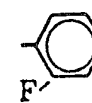
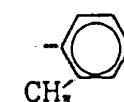
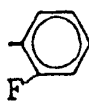
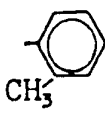
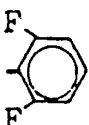
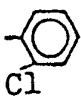


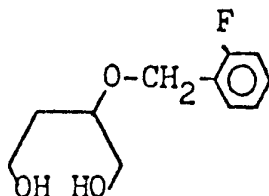
Bsp. Nr.	A	B ¹	B ²	C ¹	C ²	D ¹	D ²	X	R	Physikal. Konst. Fp. (°C) Kp. (°C)/mm Hg-Säule
42	H	H	H	H	H	H	H	H		98/0,15
43	H	H	H	H	H	H	H	H		140/15 ('S'-Form)
44	H	H	H	H	H	H	H	H		162/0,05
45	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H		80/0,1
46	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H		88/0,1
47	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H		85/0,1
48	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H		91/0,05
49	H	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H		80/0,1
50	H	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H		80/0,1
51	H	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H		92/0,15
52	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H	H		
53		H	H	H	H	H	H	H		145/0,15
54		H	H	H	H	H	H	H		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	A	B ¹	B ²	C ¹	C ²	D ¹	D ²	X	R	Physikal. Konst. Fp. (°C) Kp. (°C)/mm Hg-Säule
55	-C≡CH	H	H	H	H	H	H	H		
56	-C≡CH	H	H	H	H	H	H	H		
57	H	H	H	H	H	H	H	H		78/0,1
58	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H		98/0,2
59	H	C ₂ H ₅	H	H	H	H	H	H		125/1,5
60	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H		113/0,8

Herstellung von Ausgangsprodukten der Formel (IV)

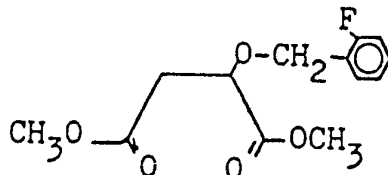
Beispiel 1a



27 g (0,1 Mol) 2-(2-Fluorbenzyloxy)-butan-1,4-dicarbon- säuredimethylester werden bei 10°C tropfenweise zu einer Dispersion von 4,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml absolutem Äther gegeben. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 1 Stunde unter Rückfluss, kühlt ab und hydrolysiert mit 35 ml Eiswasser. Nach Abdekantieren der Ätherphase digeriert man den Rückstand mehrmals mit Äthanol. Die ver-

einigten organischen Phasen werden vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und an einer kurzen Kieselgelsäule chromatographiert. Das Eluat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Man erhält 7,5 g (35,5% der Theorie) 2-(2-Fluorbenzyloxy)-butan-1,4-diol vom Siedepunkt 155°C/0,5 mm.

Herstellung des Vorproduktes



Ein Gemisch aus 16,2 g (0,1 Mol) Äpfelsäuredimethylester und 57 g (0,30 Mol) 2-Fluorbenzylbromid werden unter ständigem Rühren portionsweise mit 46,4 g (0,2 Mol) Silberoxid versetzt. Langsam setzt eine exotherme Reaktion ein, wobei die Temperatur auf 80°C steigt. Nach dem Abkühlen versetzt

man mit 200 ml Äther, saugt den Feststoff ab, engt das Filtrat ein und destilliert bei 180°C im Wasserstrahlvakuum. Man erhält 19,6 g (72,6% der Theorie) 2-(2-Fluorbenzyloxy)-butan-1,4-dicarbon säuredimethylester.