



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 317 A5

4(51) A 01 N 43/40
 A 01 N 43/16
 A 01 N 37/38
 A 01 N 31/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP A 01 N / 298 017 0
 (31) P3545571.3

(22) 19.12.86
 (32) 21.12.85

(44) 24.02.88
 (33) DE

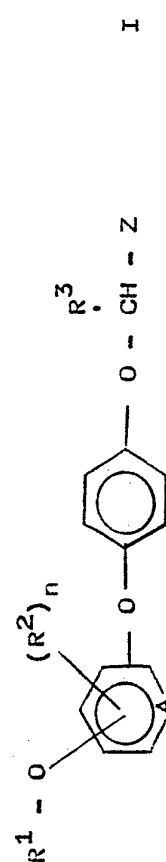
(71) siehe (73)
 (72) Koch, Volker, Dr.; Willms, Lothar, Dr.; Fuß, Andreas, Dr.; Bauer, Klaus, Dr.; Bieringer, Hermann, Dr.; Büstell, Helmut, Dr., DE
 (73) Hoechst AG, 6230 Frankfurt am Main 80, DE

(54) Herbizide und wachstumsregulierende Mittel

(55) starke herbizide Eigenschaften, vorzüglich geeignet zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen, in nichttoxischen Dosierungen als Wachstumsregulatoren

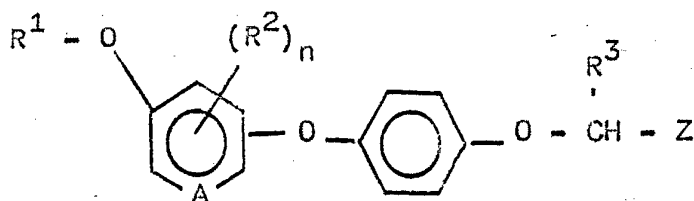
(57) Die Erfindung betrifft herbizide und wachstumsregulierende Mittel, die als Wirkstoff neue heterocyclische Phenyläther enthalten, für die Anwendung zur selektiven Unkrautbekämpfung in landwirtschaftlichen Kulturen oder als Wachstumsregulatoren.

Erfindungsgemäß werden Mittel, die Verbindungen der Formel neben Hilfs- und Trägerstoffen enthalten, hergestellt, worin R^1 Halogenalkyl, -alkenyl oder -alkinyl, $(R^2)_n$ H oder bis zu 3 Halogen, A N oder $N \rightarrow O$, R^3 H oder Alkyl und Z u. a. eine Carboxylgruppe oder ein funktionelles Derivat derselben bedeutet. Formel I



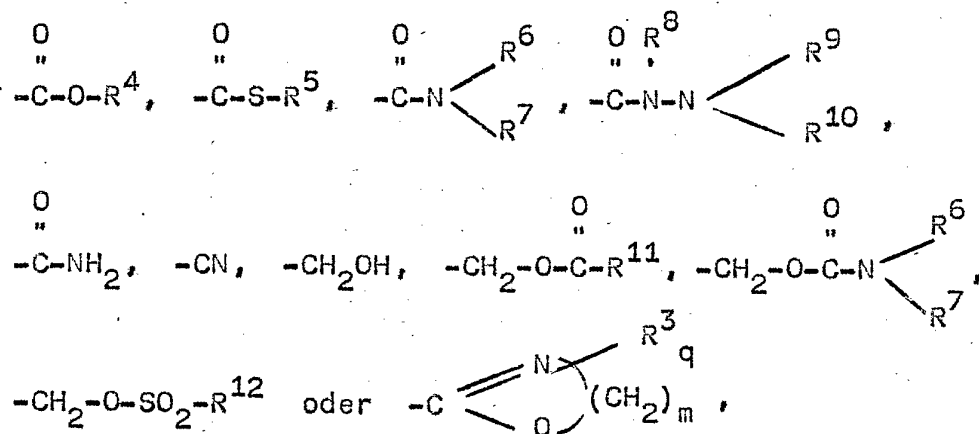
Patentansprüche:

1. Herbizide und wachstumsregulierende Mittel, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel I,



worin

- R^1 Halogen($\text{C}_1\text{--C}_8$)alkyl, Halogen($\text{C}_2\text{--C}_8$)alkenyl oder Halogen($\text{C}_2\text{--C}_6$)alkinyl,
 R^2 Halogen,
 n 0 bis 3
 A N bzw. $\text{N} \rightarrow \text{O}$,
 R^3 H oder ($\text{C}_1\text{--C}_4$)-Alkyl,
 Z eine Gruppe der Formel



neben Hilfs- und Trägerstoffen enthalten.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als Herbizide bzw. als Wachstumsregulatoren eingesetzt werden.
 3. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachses bzw. zur Wachstumsregulierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf die zu behandelnde Pflanzen bzw. Anbauflächen eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 aufbringt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Herbizide und wachstumsregulierende Mittel, die als Wirkstoff heterocyclische Phenyläther enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel werden in der Landwirtschaft zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs oder als wachstumsregulierende Mittel eingesetzt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

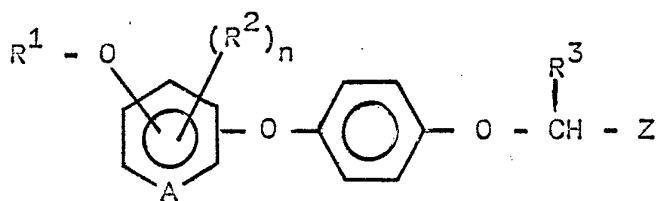
Es sind keine Angaben darüber bekannt, welche Mittel bisher zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum oder als Wachstumsregulatoren angewandt wurden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Mitteln mit starker herbizider Wirkung für die Anwendung zu selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen bzw. als Wachstumsregulatoren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Mittel mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden. Erfindungsgemäß werden für die Anwendung als Wirkstoff in herbiziden Mitteln neue heterocyclische substituierte 4-Phenoxyalkancarbonsäurederivate der allgemeinen Formel



hergestellt worin

R¹ Halogen(C₁-H₈)alkyl, Halogen(C₂-C₈)alkenyl oder Halogen(C₂-C₆)alkinyl,

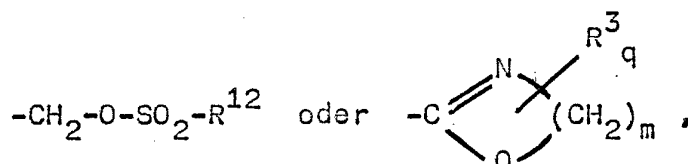
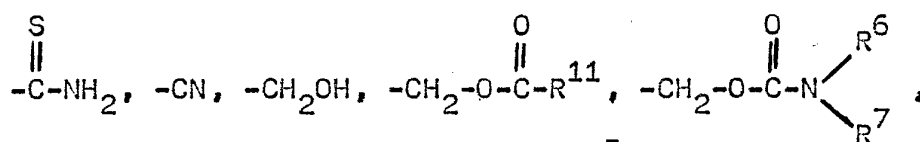
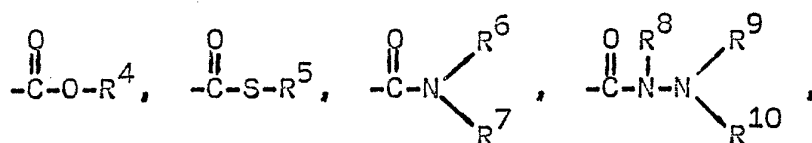
R² Halogen,

n 0 bis 3,

A N bzw. N → O,

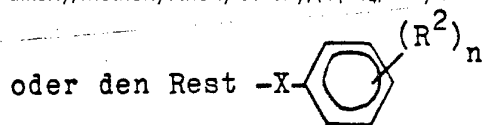
R³ H oder (C₁-C₄)-Alkyl,

Z eine Gruppe der Formel



q 0 bis 3, m = 2 oder 3

R⁴ H, (C₁-C₁₂)-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1-6 Halogen, vorzugsweise F, Cl, Br und/oder durch OH, CN, SCN, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-(C₂-C₆)-alkoxy, Halogen-(C₁-C₂)-alkoxy, Methoxyäthoxy-äthoxy, (C₁-C₄)-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, Phenyl, Oxiranyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl und/



substituiert sein kann;

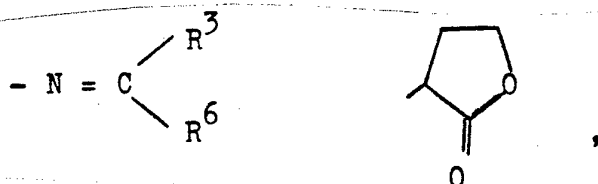
(C₅-C₆)-Cycloalkyl, das gegebenenfalls durch Halogen oder Methyl substituiert ist;

(C₃-C₆)-Alkenyl, Halogen-(C₃-C₆)-alkenyl oder (C₅-C₆)-Cycloalkenyl;

(C₃-C₄)-Alkinyl, das gegebenenfalls ein- oder zweifach durch (C₁-C₆)-Alkyl, Phenyl, Halogen bzw. (C₁-C₂)-Alkoxy substituiert ist;

Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreifach durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen, NO₂ oder CF₃ substituiert ist;

Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, ein Kationäquivalent einer organischen oder anorganischen Base oder eine der Gruppen



R⁵ H, (C₁-C₆)-Alkyl, Phenyl-(C₁-C₂)-alkyl, wobei der Phenylrest ein- oder zweifach durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder Halogen substituiert sein kann; (C₃-C₆)-Alkenyl oder Phenyl, das auch ein- oder mehrfach durch (C₁-C₄)-Alkyl und/oder Halogen substituiert sein kann,

R⁶ H, (C₁-C₆)-Alkyl, Hydroxy-(C₁-C₆)-alkyl, (C₅-C₆)-Cycloalkyl oder Phenyl, das gegebenenfalls ein- bis dreifach durch

(C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Halogen oder CF₃ substituiert ist,

R⁷ eine der Bedeutungen von R⁶ hat oder [wenn R⁶ = H oder (C₁-C₆)-Alkyl] auch (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-(C₁-C₄)-alkyl sein kann,

R⁸ und R⁷ gemeinsam eine Methylenkette mit 2, 4 oder 5 Gliedern, in der eine CH₂-Gruppe durch O, NH oder N(CH₃) ersetzt sein kann,

R⁸ H oder CH₃,

R⁹ H, CH₃ oder C₂H₅,

R¹⁰ H, CH₃, C₂H₅ oder Phenyl,

- R¹¹ (C₁-C₆)-Alkyl, das gegebenenfalls, ein- bis dreifach durch Halogen substituiert ist; Cyclopropyl, (C₃-C₆)-Alkenyl, Phenyl, (C₁-C₄)-Alkylphenyl, (C₁-C₄)-Alkoxyphenyl, Halogenphenyl, Trifluormethylphenyl oder Nitrophenyl,
 R¹² (C₁-C₄)-Alkyl oder Phenyl, das auch ein- oder zweifach durch Halogen, CF₃, NO₂ oder (C₁-C₄)-Alkyl substituiert sein kann, sowie

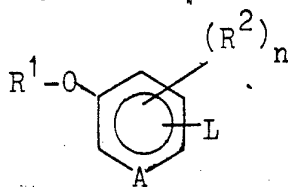
X O, S, N-(C₁-C₄)-Alkyl, NH, -OCH₂-, -NHCN₂-, -N-((C₁-C₄)-Alkyl)-CH₂- oder -SCH₂- bedeuten.

Die Halogenalkyl-, alkenyl- und -alkinylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Der Rest R₁ kann z. B. CF₂H, CF₃, CF₂CHF₂, CF₂CHFCl, CF₂CHFBr, CF₂CHFClCF₃, CH₂CF₃, CFCI₂, CF₂Cl, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, CHBr₂, CH₂CCl=CClH, CH(CH₃)CH₂Cl, CH₂CHClCH₃, CH₂CH₂Cl, CH₂(CH₂)₂CH₂Cl bedeuten. Bevorzugt sind Alkylreste mit 1-2 C-Atomen und unter diesen wiederum Fluor- und/oder Chlorfluoralkyl.

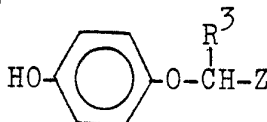
Zist bevorzugt ein Rest der Formel COOR⁴, COSR⁵ oder CONR⁶R⁷, wobei COOR⁴ besonders bevorzugt ist. Als Rest R⁴ kommt vor allem H, (C₁-C₆)-Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, Alkenyl (Allyl), Alkinyl (Propinyl), Halogenalkyl oder ein Kation in Frage. Als Kationen seien die folgenden genannt: Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, NH₄⁺, ⁺NH₃CH₃, ⁺NH₂(CH₃)₂, ⁺NH(CH₃)₃, ⁺N(CH₃)₃, ⁺N(CH₃)₄, ⁺NH(C₂H₅)₃, ⁺NH(C₂H₅)₂, NH₃CH₂C₆H₅.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Verbindungen der Formel I,



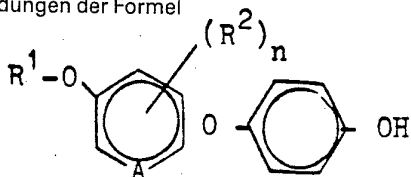
worin L eine Abgangsgruppe wie z. B. Halogen, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl-methylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylthio sowie den Mesyl- oder Tosylrest bedeutet, mit Verbindungen der Formel



III

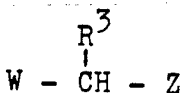
oder

b) Verbindungen der Formel



IV

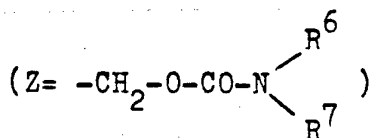
mit Verbindungen der Formel I



V

worin W für Halogen (vorzugsweise Chlor oder Brom) oder den Mesyl- bzw. Tosylrest steht, umgesetzt, oder

- c) Verbindungen der Formel I, in der Z die -COOR⁴-Gruppe darstellt, hydriert und die erhaltenen Alkohole (Z = -CH₂OH) gewünschtenfalls durch Umsetzung mit Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden oder Anhydriden in die entsprechenden Carbonsäureester (Z = -CH₂-O-C(O)-R¹¹), durch Umsetzung mit Sulfonsäurehalogeniden in Sulfonsäureester (Z = -CH₂-O-SO₂-R¹²) bzw. durch Umsetzung mit Carbamidsäurehalogeniden oder Isocyanaten in Carbamidsäureester



überführt, oder

- d) die nach Verfahren a) und b) enthaltenen Verbindungen durch Verseifung, Salzbildung, Säurechloridherstellung und Umsetzung mit Alkoholen, Thiolen und Amiden, Veresterung, Umesterung, Amidierung, Wasserabspaltung, oder -anlagerung oder Schwefelwasserstoffanlagerung in andere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I überführt.

Zu a) und b)

Die Umsetzung der Verbindungen II und III sowie IV und V erfolgt vorzugsweise in inerten aprotischen Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen (wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol), Säurenitilen, wie z. B. Acetonitril oder Propionitril, Ketonen wie z. B. Aceton, Methyläthylketon oder Methylisobutylketon, Säureamiden, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid oder in Dimethylsulfoxid bei Temperaturen zwischen 30°C und 250°C bzw. der Siedetemperatur des Lösungsmittels, vorzugsweise zwischen 60°C und 160°C, in Gegenwart anorganischer oder organischer Basen, wie z. B. Metallalkoholaten, tertiären Aminen, Alkali- oder Erdalkalicarbonaten und -hydroxyden (NaOH, KOH).

Zu c)

Die Reduktion von Säuren oder Estern zu Alkoholen wird vorzugsweise mit komplexen Metallhydriden wie LiAlH_4 in ätherischen, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Da die Reaktion gewöhnlich exotherm verläuft, erübrigt sich im allgemeinen eine Wärmezufuhr von außen. Die anschließende Veresterung mit Säureanhydriden oder Säurehalogeniden erfolgt in inerten Lösungsmitteln (wie bei a)) bei Temperaturen zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels unter Zusatz einer organischen oder anorganischen Base, z. B. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Pyridin oder Triäthylamin. Die Veresterung mit Carbonsäuren erfolgt entweder durch Zusatz wasserbindender Mittel wie P_2O_5 oder durch azeotrope extraktive Destillation der angesäuerten Komponente. Carbaminsäurehalogenide und Isocyanate lassen sich mit den Alkoholen in Gegenwart von Basen unter ähnlichen Bedingungen wie Carbonsäurehalogenide umsetzen, wobei im allgemeinen etwas erhöhte Temperaturen angewendet werden, vorzugsweise zwischen 40°C und der Siedetemperatur des Lösungsmittels.

Zu d)

Zur Amidierung von Verbindungen der Formel I kann man entweder von Estern ausgehen und diese mit Aminen, Ammoniak oder Hydrazinen umsetzen. Man verwendet dabei vorzugsweise die gleichen Lösungsmittel wie bei a) und arbeitet bei Temperaturen zwischen 40°C und Rückflußtemperatur. Man kann aber zunächst Säuren der Formel I in bekannter Weise in Säurehalogenide überführen und diese anschließend mit Ammoniak, Aminen oder Hydrazinen umsetzen. Zur Bindung des freiwerdenden Halogenwasserstoffes ist ein mindestens einmolarer Überschuß der eingesetzten Base erforderlich. Durch Umsetzung des Säurechlorids mit Alkoholen oder Mercaptanen kann man andere Ester oder Thioester der Formel I erhalten. Die Umesterung geschieht durch saure oder basische Katalyse. Man setzt den Alkohol, der in den Ester eingeführt werden soll, zweckmäßigerweise im Überschuß zu und destilliert den freiwerdenden, niedriger siedenden Alkohol laufend in dem Maße ab, in dem er bei der Umesterung gebildet wird.

Bei der Entwässerung von Amiden zu Nitrilen arbeitet man vorzugsweise in aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von 50°C bis zur Siedetemperatur. Die anschließende Anlagerung von H_2S erfolgt zweckmäßigerweise im Autoklaven in Gegenwart katalytischer Mengen einer Base (vorzugsweise Äthanolamin) bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C .

Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I benötigten Heterocyclen der Formel II stehen gemäß der Definition von X für entsprechend substituierte 2-Halogen-, 2-Alkylsulfonyl-, 2-Phenylsulfonyl-, 2-Alkoxycarbonylmethylsulfonyl-, 2-Alkylsulfinyl-, 2-Alkylthio-, 2-Mesyl- oder 2-Tosylpyridin- oder pyridin-N-oxide die entsprechend HOE 85/F z. B. durch Anlagerung von Halogenalkanen oder -alkinen an entsprechend substituierte Halogenhydroxypyridine hergestellt werden können.

Die entsprechenden Phenole der Formeln III und IV lassen sich z. B. durch Monoalkylierung von Hydrochinon (J. Org. Chem. **39**, S. 214 [1974] bzw. Soc. **1965**, 954–73) herstellen.

Für R_3 Wasserstoff weisen die Verbindungen der Formel I ein Asymmetriezentrum auf und liegen üblicherweise in racemischer Form vor. Die Racemate lassen sich nach üblichen Methoden in Enantiomere trennen. Ebenso ist es jedoch auch möglich, nach den genannten Verfahren optisch aktive Ausgangsstoffe einzusetzen, insbesondere eignet sich dies für die Umsetzung gemäß a) oder b) wobei die Verbindungen III und IV in optisch aktiver Form eingesetzt werden. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die Racemate als auch die optischen Antipoden, besonders deren D-Formen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I sind im Vor- und Nachauflaufverfahren gegen ein breites Spektrum von ein- und mehrjährigen Schadgräsern sehr gut wirksam, gleichzeitig werden sie jedoch von zweikeimblättrigen Kulturpflanzen sowie einigen Getreidearten vorzüglich toleriert. Die Verbindungen sind daher z. B. zur selektiven Anwendung in Kulturpflanzen gegen Wildhafer (*Avena*), Fuchsschwanz (*Alopecurus* spp.), Rispengras (*Poa* spp.), Raygras (*Lolium* spp.), ein- und mehrjährige Wildhirsen (*Echinochloa* spp., *Setaria* spp., *Digitaria* spp., *Napicum* spp., *Sorghum* spp.), Bermudagrass (*Cynodon* spp.) und Quecke (*Agropyron* spp.) geeignet.

Bei Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in subtoxischen Dosen lassen sich typische wachstumsregulierende Effekte feststellen; so können beispielsweise der Wuchs der Pflanzen, aber auch die Pflanzeninhaltsstoffe beeinflusst werden. Damit eignen sich die Verbindungen als Wachstumsregulatoren in Nutzpflanzenkulturen wie z. B. Getreide, Mais, Zuckerrohr, Zuckerrübe, Reis und Sorghum. Andererseits lassen sich auch Pflanzenbestände regulieren wie Kulturrasen oder auch Pflanzengemeinschaften an Wege- und Straßenrändern sowie Zierpflanzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch herbizide und wuchsregulierende Mittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine herbizide oder wuchsregulierend wirksame Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I neben üblichen Zusatz- und Formulierungshilfsmitteln enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Wirkstoffe der Formel I im allgemeinen zu 2–95 Gew.-%. Sie können als benetzbare Pulver, emulgierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel oder Granulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

Benetzbare Pulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxäthylierte Alkylphenole, polyoxäthylierte Oleyl-, Stearylamine, Alkyl- oder Alkylphenyl-sulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphtylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, oder auch oleylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanon, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten und Zusatz eines nichtionischen 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.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaures 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 den herbiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. In benetzbaren Pulvern variiert die Wirkstoffkonzentrationen z. B. zwischen 10% und 95%, der Rest besteht aus den oben angegebenen Formulierungszusätzen. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 10% bis 80%. Staubbörmige versprühbare Lösungen haben 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. Staubbörmige und granuliert Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperaturen, Feuchtigkeit u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegt für herbizide Mittel bei 0,01 und 10 kg/ha, für wachstumsregulierende Mittel bei 0,001 bis 1 kg/ha. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können mit anderen Herbiziden, Insektiziden und Fungiziden kombiniert werden.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

A. Formunglierungsbeispiele

Beispiel A

Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus

- 15 Gew.-Teilen Wirkstoff
- 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und
- 10 Gew.-Teilen oxäthylisiertes Nonylphenol (10AeO) als Emulgator.

Beispiel B

Ein in Wasser leicht dispergierbares benetzbares Pulver wird erhalten, indem man

- 25 Gew.-Teile Wirkstoff
- 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff
- 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium und
- 1 Gew.-Teil oleylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

Beispiel C

Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man

- 10 Gew.-Teile Wirkstoff, und
- 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in der Schlagmühle zerkleinert.

Beispiel D

Ein Granulat besteht z. B. aus etwa

- 2–15 Gew.-Teilen Wirkstoff
- 98–85 Gew.-Teilen inerten Granulatmaterialien, wie z. B. Attapulgit, Bimsstein und Quarzsand.

B. Chemische Beispiele

Beispiel 1

2-(4-(5-Chlor-3-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)-2-pyridyloxy)-phenoxy)propionsäureethylester

9,75 g (30 mmol) 2-Brom-5-chlor-3-(2-chlor-1,1,2-trifluorethoxy)pyridin, 6,94 g (33 mmol) 4-Hydroxyphenoxypropionsäureethylester und 6,6 g wasserfreier Kaliumcarbonat in 40 ml absolutem Dimethylsulfoxid wurden 9 h bei 80°C unter Argon gerührt. Die Mischung wurde nach dem Abkühlen mit 300 ml Diethylester verdünnt, das Kaliumcarbonat wurde abfiltriert, die organische Phase mit 5%iger KOH und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Erhitzen erhielt man die Verbindung von Beispiel 1 in einer Rohausbeute von 13,4 g (98% d. Th.).

Das Rohprodukt wurde über Kieselgel chromatographiert (Eluens Methylchlorid). Das gereinigte Produkt hat einen n_D^{20} von 1,5227. Die Reinheit bzw. Struktur wurde — wie auch bei den folgenden Verbindungen — durch Dünnschichtchromatographie bzw. NMR-Spektroskopie gesichert.

In analoger Weise erhält man die folgenden Verbindungen:

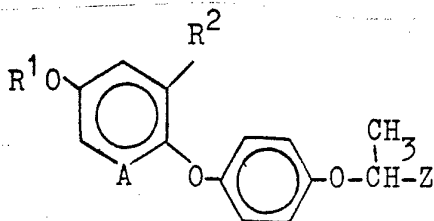
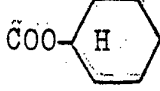
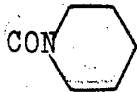


Tabelle 1

lfd. Bsp.	R ¹	A	R ²	Z	Kp; Fp; n _D ²⁰ [°C]
2	CF ₂ H	N	Cl	COOC ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,4898
3	CF ₂ CHCIF	N	Cl	COOC ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5000
4	CF ₂ CHF ₂	N	Cl	COOC ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5030
5	CF ₂ H	N	Cl	COOH	
6	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₃	
7	CF ₂ H	N	Cl	COOC ₃ H ₇	
8	CF ₂ H	N	Cl	COOC ₄ H ₉	
9	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	
10	CF ₃ N (D-Isomeres)	N	Cl	COOC ₂ H ₅	[α] _D ²⁰ : 21,6° (C = 20; CH ₂ Cl ₂) n _D ²⁰ : 1,5280
11	CF ₃	N	H	COOC ₂ H ₅	
12	CF ₂ H	N	Cl	COOCH(CH ₃)C ₂ H ₅	
13	CF ₂ H	N	Cl		
14	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₂ CH=CH ₂	
15	CF ₂ H	N	Cl	COOCH=CH	
16	CF ₂ H	N	Cl	COON=C(CH ₃) ₂	
17	CF ₂ H	N	Cl	COSC ₂ H ₅	
18	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₂ CH ₂ Cl	
19	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₂ -C ₆ H ₅	
20	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₂ COOH ₃	
21	CF ₂ H	N	Cl	COOCH(CH ₃)COOC ₂ H ₅	
22	CF ₂ H	N	Cl	CONH ₂	
23	CF ₂ H	N	Cl	CONHCH ₃	
24	CF ₂ H	N	Cl	CON(CH ₃) ₂	
25	CF ₂ H	N	Cl	CONHCH ₂ CH=CH ₂	
26	CF ₂ H	N	Cl	CONHC ₆ H ₅	
27	CF ₂ H	N	Cl		
28	CF ₂ H	N	H	COOC ₂ H ₅	
29	CF ₂ H	N	H	COOCH ₃	
30	CF ₂ H	N	H	COOH	
31	CF ₂ H	N	Cl	COOK	
32	CCl ₃	N	Cl	COOC ₂ H ₅	
33	CF ₃	N	Cl	COOC ₃ H ₇ (n)	
34	CF ₃ H	N	Cl	COOC ₂ H ₅	
35	CF ₂ Cl	N	Cl	COOCH ₂ CH=CH ₂	
36	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ C ₆ H ₅	
37	CF ₂ H	N	Cl	COOCH ₂ CH ₂ N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	
38	CF ₃	N	CL	COOCH ₂ SCH ₃	
39	CF ₂ CF ₂ H	N	Cl	COOH	
40	CF ₂ Cl	N	Cl	COOC ₂ H ₅	n _D ²⁰ : 1,5970
41	CF ₂ CHCIF	N	Cl	COOC ₂ H ₅	
42	CH ₂ CF ₃	N	Cl	COONa	
43	CH ₂ CH ₂ Cl	N	Cl	COOC ₂ H ₅	
44	CH ₂ CH ₂ F	N	Cl	COOH ₃	
45	CH ₂ H	N	Cl	COOC ₂ H ₅ (D-Isomer)	

C. Biologische Beispiele

Beispiel I Voraufarbeitungsbehandlung

Samen von Gräsern wurden in Töpfen ausgesät und die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Präparate in verschiedenen Dosierungen auf die Kulturboden-Oberfläche gesprüht. Anschließend wurden die Töpfe für 4 Wochen in einen Gewächshaus aufgestellt und das Resultat der Behandlung (ebenso wie bei den folgenden Beispielen) durch eine Bonitierung nach dem nachstehenden Schema festgehalten:

- | | |
|---|----------------------|
| 0 | 0% Schädigung |
| 1 | > 0–20% Schädigung |
| 2 | > 20–40% Schädigung |
| 3 | > 40–60% Schädigung |
| 4 | > 60–80% Schädigung |
| 5 | > 80–100% Schädigung |

Die erfindungsgemäßen Präparate zeigten eine gute Wirkung gegen einjährige und zum Teil auch gegen mehrjährige Schadgräser, als Testpflanzen wurden verwendet Avena, Alopecurus, Lolium, Echinochloa, Setaria, Agropyron und Cynodon. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeigten in diesem Testmodell gute Wirkung (siehe Tabelle 2).

Beispiel II Nachauflaufbehandlung

Samen von Gräsern wurden in Töpfen ausgesät und im Gewächshaus angezogen. 3 Wochen nach der Aussat wurden die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Präparate in verschiedenen Dosierungen auf die Pflanzen gesprüht und nach 4 Wochen Standzeit im Gewächshaus die Wirkung der Präparate bonitiert. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe waren gut gegen ein breites Spektrum von einjährigen Schadgräsern herbizid wirksam (siehe Tabelle 3). Einige Verbindungen bekämpften ferner auch die mehrjährigen Schadgräser *Cynodon dactylon*, *Sorghum halepense* sowie *Agropyron repens*.

Tabelle 2

Vorauslaufwirkung

Beispiel	Dosis kg a. i./ha	herbizide Wirkung					
		POA	AVF	ALM	SAL	LOM	ECG
2	2,4	5	5	5	5	5	5
	0,6	5	5	5	5	5	5
4	2,4	5	5	5	5	5	5
10	2,4	5	5	5	5	5	5
	0,6	5	5	5	5	5	5
40	2,4	5	5	5	5	5	5
	0,6	5	3	5	5	3	4

Tabelle 3

Nachauflaufwirkung

Beispiel	Dosis kg a. i./ha	herbizide Wirkung					
		POA	AVF	ALM	SAL	LOM	ECG
2	2,4	5	5	5	5	5	5
	0,6	5	5	5	5	5	5
4	2,4	—	5	5	5	5	5
	0,6	—	5	5	3	4	5
10	2,4	5	5	5	5	5	5
	0,6	5	5	5	5	5	5
40	2,4	5	5	5	5	5	5
	0,6	5	5	5	5	5	5

Abkürzungen:

POA = *Poa annua* (Rispengras)AVF = *Avena fatua* (Flughäfer)ALM = *Alopecurus myosuroides* (Ackerfuchsschwanz)SAL = *Setaria lutescens* (Bluthirse)LOM = *Lolium multiflorum* (Raygras)ECG = *Echinochloa crus-galli* (Hühnerhirse)

a. i. = Aktivsubstanz

Beispiel III Kulturpflanzenverträglichkeit

In weiteren Versuchen im Gewächshaus wurden Samen einer größeren Anzahl von Kulturpflanzen in Töpfen ausgelegt. Ein Teil der Töpfe wurde sofort behandelt, die übrigen wurden im Gewächshaus aufgestellt, bis die Pflanzen 2 bis 3 echte Blätter entwickelt hatten und dann mit erfindungsgemäßen Substanzen besprüht.

Die Ergebnisse, die 4 bis 5 Wochen nach Applikation festgestellt wurden, zeigen, daß die erfindungsgemäßen Substanzen zweikeimblättrige Kulturen im Vor- und Nachauflauf-Verfahren ungeschädigt lassen. Einige Substanzen schonen darüber hinaus auch Gramineen-Kulturen wie Gerste, *Sorghum*, Mais, Weizen oder Reis.

Tabelle 4

Beispiel	Dosis kg/ha	Wirkung gegen		
		BV	GS	BN
2	2,4	0	0	0
4	2,4	0	0	0
10	2,4	0	0	0
40	2,4	0	0	0

Abkürzungen:

BV = *Beta vulgaris* (Zuckerrübe)GS = *Glycine soja* (Soya)BN = *Brassica napra* (Raps)