



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

**⑫ PATENTSCHRIFT A5**

⑪

**645 375**

⑯ Gesuchsnummer: 6060/80

⑯ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑯ Anmeldungsdatum: 11.08.1980

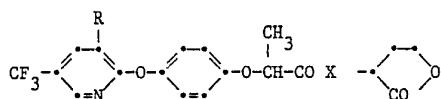
⑯ Patent erteilt: 28.09.1984

⑯ Patentschrift  
veröffentlicht: 28.09.1984

⑯ Erfinder:  
Böhner, Beat, Dr., Binningen  
Rempfler, Hermann, Dr., Ettingen

⑮ **Alpha-(4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy)-propionsäure-gamma-butyrolacton-ester und -thioester mit herbizider Wirkung, ihre Herstellung und Verwendung.**

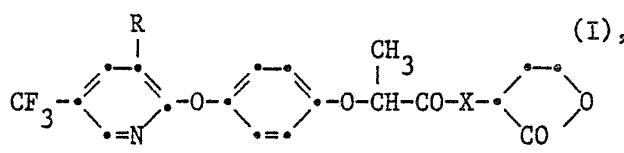
⑯ Die neuen  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester und -thioester der Formel



worin R Wasserstoff oder Chlor und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, haben herbizide Wirkung. Sie eignen sich speziell zur selektiven Bekämpfung von grasartigen Unkräutern in Kulturpflanzungen. Die Herstellung erfolgt durch Verestern der Pyridyloxy-phenoxy-propionsäure mit  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton.

## PATENTANSPRÜCHE

1.  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester und -thioester der Formel I



worin R Wasserstoff oder Chlor und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

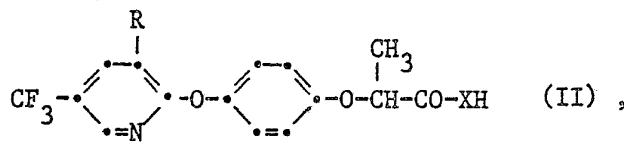
2. Als Verbindung gemäss Anspruch 1  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester.

3. Als Verbindung gemäss Anspruch 1  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester.

4. Als Verbindung gemäss Anspruch 1  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester.

5. Als Verbindung gemäss Anspruch 1  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester.

6. Verfahren zur Herstellung der  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester und -thioester der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem inerten Lösungsmittel, in Gegenwart eines säurebindenden Mittels, eine  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure oder -thiopropionsäure der Formel II



worin R und X die unter Formel I, Anspruch 1, gegebene Bedeutung haben, mit  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton der Formel III



umsetzt.

7. Herbizides Mittel, welches als Wirkstoff  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester oder -thioester der Formel I enthält.

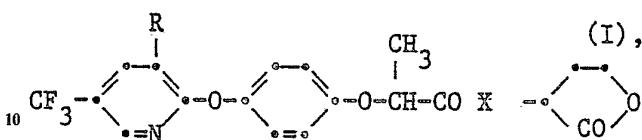
8. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester oder -thioester der Formel I als selektives Herbizid in Kulturpflanzungen verwendet wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8 zur Bekämpfung von grasartigen Unkräutern in dikotylen Kulturen.

10. Verfahren gemäss Anspruch 8 in Sojakulturen.

Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzungen mit deren Hilfe.

Die  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester und -thioester entsprechen der Formel I



worin R Wasserstoff oder Chlor und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten.

15 Konkret handelt es sich um die folgenden Verbindungen:

$\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester,  
 $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester,  
 $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester und  
 $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester.

25 Phenoxy-phenoxy-alkancarbonsäure- $\gamma$ -butyrolactonester mit herbizider Wirkung sind in der DOS 2 804 074 beschrieben worden. Die Verbindungen vorliegender Erfindung sind neu und besitzen überraschenderweise ausgezeichnete, von den Estern der DOS 2 804 074 nicht erreichte Herbizidwirkung mit interessanten Selektivitäten für einzelne Kulturpflanzen wie z.B. Soja.

30 Die neuen  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester und -thioester der Formel I sowie die sie enthaltenden Mittel besitzen selbst bei kleinen Aufwandmengen noch eine ausgezeichnete, selektiv-herbizide Wirkung gegen Unkräuter in verschiedenen Kulturen, vorzugsweise in dikotylen Kulturen.

35 Ein bevorzugtes Einsatzgebiet ist die Bekämpfung von grasartigen Unkrautarten in Kulturen wie z.B. Baumwolle, Zuckerrüben, Soja und Gemüse.

40 Obwohl die neuen Wirkstoffe der Formel I bei pre- und post-emergenter Anwendung wirksam sind, scheint die post-emergente Applikation als Kontaktherbizide den Vorzug zu verdienen, obwohl auch der pre-emergente Einsatz von Interesse ist.

45 Bevorzugt werden die neuen Wirkstoffe z.B. als 25%ige Spritzpulver oder 20%ige emulgierbare Konzentrate formuliert und mit Wasser verdünnt, auf die Pflanzenbestände post-emergent appliziert.

50 Die Verbindungen sind von geringer Toxizität für Menschen und Tiere. Ihre Handhabung kann ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen erfolgen. Im Feld werden sie vorteilhafterweise in Aufwandmengen von 5 kg/ha und weniger eingesetzt. Sie können im Vorauflaufverfahren eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch der Einsatz nach dem Auflaufen der Kultur.

55 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums oder zur Erreichung eines gewünschten synergistischen oder auch antagonistischen Effektes können diese Verbindungen auch

60 gemeinsam mit bekannten herbiziden, pestiziden oder fungiziden Verbindungen eingesetzt werden. Als Kombinationspartner kommen beispielsweise die im «Pesticide Manual» 6th Edition, published by The British Crop Protection Council, ISBN 0-901 436-44-5, beschriebenen Präparate in Frage.

65 Die neuen Wirkstoffe der Formel I sind stabile Verbindungen, welche in üblichen organischen Lösungsmitteln, wie

Die vorliegende Erfindung betrifft neue  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester und -thioester mit herbizider Wirkung, ein Verfahren zu deren Herstellung, ein Mittel welche diese Ester als Wirkstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur selektiven

Alkoholen, Äthern, Ketonen, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid etc. löslich sind.

Die Herstellung erfundungsgemäßer Mittel erfolgt in an sich bekannter Weise durch inniges Vermischen und Vermahlen von Wirkstoffen der allgemeinen Formel I mit geeigneten Trägerstoffen und/oder Verteilungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von gegenüber den Wirkstoffen inerten Antischaum-, Netz-, Dispersions- und/oder Lösungsmitteln. Die Wirkstoffe können in den folgenden Aufarbeitungsformen vorliegen und angewendet werden:

Feste Aufarbeitungsformen:

Stäubemittel, Streumittel, Granulate, Umhüllungsgranulate, Imprägnierungsgranulate und Homogengranulate;

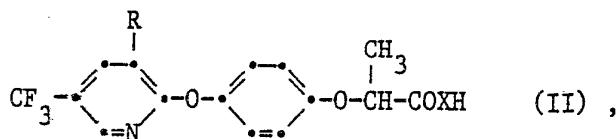
In Wasser dispergierbare Wirkstoffkonzentrate:  
Spritzpulver (wettable powder), Paste, Emulsionen, Emulsionskonzentrate;

Flüssige Aufarbeitungsformen:

Lösungen.

Die Wirkstoffkonzentrationen betragen in den erfundungsgemäßen Mitteln 1 bis 80 Gewichtsprozent und können gegebenenfalls bei der Anwendung auch in geringen Konzentrationen wie etwa 0,05 bis 1% vorliegen.

Die Herstellung der  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester und -thioester der Formel I erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzen der  $\alpha$ -[4-(5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- oder thiopropionsäure, respektive der  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure oder -thiopropionsäure der Formel II



worin R und X die unter Formel I gegebene Bedeutung haben, mit  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton der Formel III



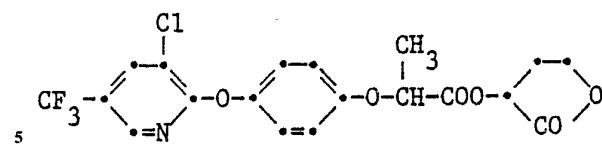
in einem inerten Lösungsmittel, in Gegenwart eines säurebindenden Mittels.

Die als Ausgangsprodukte der Formel II benötigten  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäuren und -thiopropionsäuren sind bekannt. Ihre Herstellung ist z.B. in folgenden Publikationen beschrieben: DOS 2 531 643, DOS 2 546 251, GB-PS 1 507 643, US-PS 4 046 553 und CH-Patentanmeldung 14398/77.  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton ist im Handel erhältlich.

Das folgende Beispiel zeigt die Herstellung einer erfundungsgemäßen Verbindung. Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht. In weiteren Beispielen werden Aufbereitungsformen und herbizide Versuchsanordnungen beschrieben.

#### Beispiel 1

Herstellung der  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-esters



a) Zu einer Suspension von 9,8 g (0,05 Mol)  $\alpha$ -(4-Hydroxyphenoxy)-propionsäuremethylester und 8,3 g (0,06 Mol) Kaliumcarbonat in 50 ml Äthylmethylketon werden 10,8 g (0,05 Mol) 2,3-Dichlor-5-trifluormethyl-pyridin zugetropft. Anschliessend wird während 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Salze werden abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand wird über Kieselgel mit Ethylacetat/Hexan 1:3 als Elutionsmittel gereinigt. Man erhält 16,9 g (90% der Theorie)  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure-methylester mit einem Brechungssindex  $N_D^{20}$  1.5186.

b) 15 g (0,04 Mol) dieses Methylesters und 60 ml 2N Natronlauge werden während 2 Stunden bei 70°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherschicht wird über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält 13,2 g (91% der Theorie)  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure mit einem Schmelzpunkt von 104–106°C.

c) 6,5 g (0,018 Mol) dieser Propionsäure und 3 g (0,022 Mol) Kaliumcarbonat werden in 40 ml Aceton während einer Stunde bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 3,1 g (0,019 Mol)  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -butyrolacton wird die Suspension weitere 3 Stunden bei 40°C gerührt. Die Salze werden abfiltriert, das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand wird in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Aktivkohle behandelt. Nach dem Eindampfen erhält man 5,3 g (66% der Theorie)  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester mit einem Brechungssindex  $N_D^{20}$  1.5195.

40 Auf analoge Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

$\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester,  
45  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester und  
 $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester.

#### Beispiel 2

Herstellung gebrauchsfertiger Anwendungsformen:

Emulsionskonzentrat

55 Zur Herstellung eines 25%igen Emulsionskonzentrates werden

25 Teile  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester

60 5 Teile einer Mischung von Nonylphenolpolyoxyäthylen oder Calciumdodecylbenzolsulfonat

15 Teile Cyclohexanon,

55 Teile Xylol

65 miteinander vermischt. Dieses Konzentrat kann mit Wasser zu Emulsionen auf geeignete Konzentrationen von z.B. 0,1 bis ca. 10% verdünnt werden. Solche Emulsionen eignen sich zur Bekämpfung von Unkräutern in Kulturpflanzungen.

**Granulat**

Zur Herstellung eines 15%igen Granulates werden die folgenden Stoffe verwendet:

- 5 Teile  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester  
 0,25 Teile epoxydiertes Pflanzenöl  
 0,25 Teile Cetylpolyglykoläther  
 3,50 Teile Polyäthylenglykol  
 91 Teile Kaolin (Korngrösse: 0,3–0,8 mm).

Die Aktivsubstanz wird mit dem Pflanzenöl vermischt und in 6 Teilen Aceton gelöst. Hierauf wird Polyäthylenglykol und Cetylpolyglykoläther zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wird auf Kaolin aufgesprüht und anschliessend im Vakuum verdampft.

**Spritzpulver**

Zur Herstellung eines a) 70%igen und b) 10%igen Spritzpulvers werden folgende Bestandteile verwendet:

- a) 70 Teile  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester  
 5 Teile Natriumdibutylnaphthylsulfonat,  
 3 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Phenolsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat 3:2:1,  
 10 Teile Kaolin,  
 12 Teile Kreidepulver.  
 b) 10 Teile des obigen Wirkstoffes,  
 3 Teile Gemisch der Natriumsalze von gesättigten Fettalkoholsulfonaten,  
 5 Teile Naphthalinsulfonsäuren-Formaldehyd-Kondensat,  
 82 Teile Kaolin.

Der angegebene Wirkstoff wird auf die entsprechenden Trägerstoffe (Kaolin und Kreide) aufgezogen und anschliessend mit den übrigen Bestandteilen vermischt und vermahlen. Man erhält Spritzpulver von vorzüglicher Benetzbarekeit und Schwebefähigkeit. Aus solchen Spritzpulvern können durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen von 0,1–8% Wirkstoff erhalten werden, die sich zur Unkrautbekämpfung in Pflanzenkulturen eignen.

**Paste**

Zur Herstellung einer 45%igen Paste werden folgende Stoffe verwendet:

- 45 Teile  $\alpha$ -[4-(3'-Chlor-5'-trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-thioester,  
 5 Teile Natriumaluminiumsilikat,  
 14 Teile Cetylpolyglykoläther mit 8 Mol Äthylenoxid,  
 1 Teil Oleylpolyglykoläther mit 5 Mol Äthylenoxid,  
 2 Teile Spindelöl,  
 10 Teile Polyäthylenglykol,  
 23 Teile Wasser.

Der Wirkstoff wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen.

Suspensionskonzentrat

Zur Herstellung eines 45%igen Suspensionskonzentrates werden folgende Stoffe verwendet:

- 45 Teile  $\alpha$ -[4-(5'-Trifluormethylpyridyl-2'-oxy)-phenoxy]-propionsäure- $\gamma$ -butyrolacton-ester  
 5 Teile Äthylenglykol,  
 10 3 Teile Octylphenoxy-polyäthylenglykol mit 9–10 Mol Äthylenoxid pro Mol Octylphenol,  
 3 Teile von einem Gemisch aromatischer Sulfonsäuren, kondensiert mit Formaldehyd als Ammoniumsalz,  
 1 Teil Siliconöl in Form einer 75%igen Emulsion,  
 15 0,1 Teil einer Mischung von 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triazoazoniumadamantan-chlorid mit Natriumcarbonat, Chloridwert mindestens 11,5%,  
 0,2 Teile eines bipolymeren Verdickers mit max. 100 Keimen pro Gramm,  
 20 42,7 Teile Wasser.

Die Aktivsubstanz wird mit den Zuschlagstoffen in dazu geeigneten Geräten innig vermischt und vermahlen. Man erhält eine Paste, aus der sich durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration herstellen lassen.

**Beispiel 3**

Die herbizide Wirkung wurde durch folgende Versuche nachgewiesen:

Herbizide Wirkung bei Applikation der Wirkstoffe nach dem Auflaufen der Pflanzen (post-emergent):

- 35 Verschiedene Kulturpflanzen und Unkräuter werden aus den Samen in Töpfen im Gewächshaus aufgezogen, bis sie das 4- bis 6-Blatt-Stadium erreicht haben. Dann werden die Pflanzen mit wässrigen Wirkstoffemulsionen (erhalten aus einem 20%igen emulgierbaren Konzentrat) in verschiedenen Dosierungen gespritzt. Die behandelten Pflanzen werden dann bei optimalen Bedingungen von Licht, Begießung, Temperatur (22–25°C und Luftfeuchtigkeit 50–70% relativ) gehalten. 15 Tage nach der Behandlung erfolgt die Auswertung des Versuches.

45 Herbizide Wirkung bei Applikation der Wirkstoffe vor dem Auflaufen der Pflanzen (pre-emergent):

- 50 Im Gewächshaus werden Pflanzensamen in Töpfe gesät. Kurz danach wird die Erdoberfläche mit einer wässrigen Wirkstoffemulsion oder -suspension (erhalten aus einem entsprechenden Konzentrat) behandelt. Die Töpfe werden dann bei regelmässigem Begießen, einer Temperatur von 22–25°C und 50–70% relativer Luftfeuchtigkeit gehalten, bis der 55 Versuch nach 3 Wochen ausgewertet wird.

Alle Verbindungen zeigten in diesen Versuchen gute Herbizidwirkung bei Aufwandmengen von 2, 1 und 0,5 kg Wirkstoff pro Hektar. Auffallend war die Wirkung gegen grasartige Unkräuter im Nachauflaufverfahren.