



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 656 614 A5

⑤ Int. Cl. 4: C 07 C 149/40
C 07 C 153/07
A 01 N 39/00

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

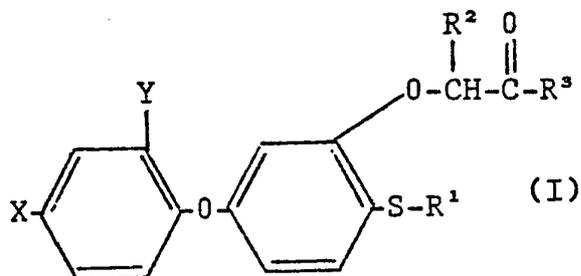
⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑲ Gesuchsnummer: 1947/83	⑺ Inhaber: Velsicol Chemical Corporation, Chicago/IL (US)
⑳ Anmeldungsdatum: 11.04.1983	
⑳ Priorität(en): 12.04.1982 US 367642	⑺ Erfinder: Hokama, Takeo, Chicago/IL (US)
㉔ Patent erteilt: 15.07.1986	
④ Patentschrift veröffentlicht: 15.07.1986	⑺ Vertreter: E. Blum & Co., Zürich

⑤ Aryloxysubstituierte aliphatische Säuren und Säurederivate und diese enthaltende herbizide Zusammensetzungen.

⑤ Aryloxysubstituierte aliphatische Säuren und Säurederivate werden beschrieben. Es handelt sich um Verbindungen der Formel I

Diese Verbindungen und Salze besitzen eine herbizide Wirksamkeit, insbesondere eine gute selektive herbizide Wirksamkeit.

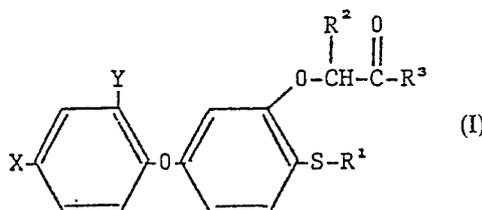


worin

- X Halogen, Nitro, Cyano oder Trifluormethyl ist,
Y Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano bedeutet,
R¹ Alkyl ist,
R² Wasserstoff oder Alkyl bedeutet und
R³ Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Amino, Alkylamino oder Dialkylamino darstellt, sowie um Salze von Carbonsäuren der Formel I (R³ = Hydroxy).

PATENTANSPRÜCHE

1. Aryloxysubstituierte Säuren und Säurederivate davon, dadurch gekennzeichnet, dass sie die folgende Formel I



aufweisen, in welcher X ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe oder eine Trifluormethylgruppe ist, Y für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe steht, R¹ ein Alkylrest ist, R² ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe bedeutet und R³ für eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe oder eine Dialkylaminogruppe steht, oder Salze von einer Hydroxygruppe als R³ aufweisenden Verbindungen der Formel I sind.

2. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Salz einer Säure der Formel darstellt, worin R³ eine Hydroxygruppe ist, vorzugsweise ein Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz, Ammoniumsalz oder Aminsalz, wobei von den Aminsalzen diejenigen bevorzugt sind, deren Aminkomponente ein Alkylamin, Dialkylamin, Trialkylamin, Alkanolamin, Dialkanolamin oder Trialkanolamin ist.

3. Verbindung nach Patentanspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in ihr R² ein Methylrest ist.

4. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Äthylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-(methylthio)-phenoxy]propionsäure oder der Äthylester der 2-[5-(2-Brom-4-nitro-phenoxy)-2-(methylthio)phenoxy]propionsäure ist.

5. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der S-Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-2-(äthylthio)phenoxy]thiolo-propionsäure ist.

6. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie das N,N-Dimethyl-2-[5-(2,4-dichlor-phenoxy)-2-(propylthio)phenoxy]propionamid ist.

7. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Polyester der 2-[5-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-2-(methylthio)-phenoxy]-propionsäure ist.

8. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie das 2-[5-(2-Cyano-4-fluorphenoxy)-2-methylthio)phenoxy]propionamid ist.

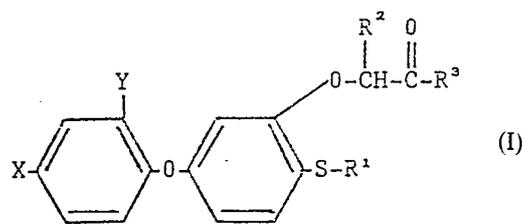
9. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wirkstoff eine Verbindung gemäss Patentanspruch 1 enthält.

10. Herbizide Zusammensetzung nach Patentanspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wirkstoff eine Verbindung gemäss einem der Patentansprüche 2-8 enthält und gegebenenfalls ausserdem ein inertes Trägermaterial.

11. Verwendung der herbiziden Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 9 zur Unkrautbekämpfung, dadurch gekennzeichnet, dass man sie mit Unkräutern in Berührung bringt oder an einem Ort aufträgt, wo Unkräuter wachsen.

12. Verwendung nach Patentanspruch 11 einer herbiziden Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 10.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen, und zwar α -Aryloxyderivate von aliphatischen Säuren, Salze, Ester, Amide und auch Thioester dieser Säuren. Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen weisen die folgende Formel I



auf, in welcher X ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe oder eine Trifluormethylgruppe ist, Y für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe steht, R¹ eine Alkylgruppe bedeutet, R² für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe steht, und R³ eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe oder eine Dialkylaminogruppe ist, oder sie sind Salze von einer Hydroxygruppe als R³ aufweisenden Verbindungen der Formel I.

Bevorzugte Salze derjenigen Verbindungen der Formel I, welche entsprechende Carbonsäuren sind, in denen also R³ für eine Hydroxygruppe steht, sind die Alkalimetallsalze, die Erdalkalimetallsalze, die Ammoniumsalze und die Aminsalze, und zwar insbesondere die entsprechenden Mono-, Di- und Trialkylaminsalze und die Mono-, Di- und Trialkanolaminsalze.

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I und deren Salze besitzen eine unerwartet gute herbizide Wirksamkeit und sie sind insbesondere in herbiziden Zusammensetzungen mit selektiver Wirkungsweise einsetzbar.

In bevorzugten erfindungsgemässen Verbindungen bedeutet X ein Chloratom, Bromatom, Fluoratom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe oder eine Trifluormethylgruppe.

In den bevorzugten neuen Verbindungen der Formel I ist ferner Y ein Wasserstoffatom, ein Chloratom, ein Bromatom, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe.

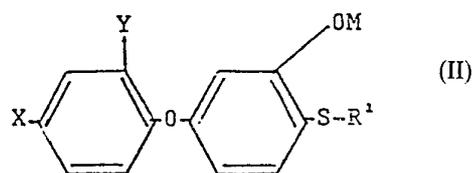
Die bevorzugte Bedeutung von R¹ ist eine niedere Alkylgruppe.

Die bevorzugten Bedeutungen des Restes R² sind Wasserstoffatome und niedere Alkylgruppen.

Die bevorzugten Bedeutungen für den Rest R³ sind eine Hydroxygruppe, eine niedere Alkoxygruppe, eine niedere Alkylthiogruppe, eine Aminogruppe, eine niedere Alkylaminogruppe und eine Dialkylaminogruppe, in welcher beide Alkylreste niedere Alkylreste sind.

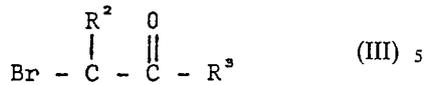
Für den Fall, dass die Verbindungen der Formel I als Salze der entsprechenden freien Säuren mit R³ in der Bedeutung einer Hydroxygruppe vorliegen, sind bevorzugte Kationen dieser Salze Natrium, Kalium, Calcium, Ammonium, die Kationen der niederen Mono-, Di- und Tri-alkylamine und die Kationen der niederen Mono-, Di- und Tri-alkanolamine. Unter dem Ausdruck «nieder», beispielsweise im Zusammenhang mit niederen Alkylgruppen, sollen hier geradkettige und verzweigt-kettige Kohlenstoffketten mit 1-6 Kohlenstoffatomen verstanden werden.

Die erfindungsgemässen neuen Verbindungen der Formel I können hergestellt werden, indem man ein Alkalimetallphenolat der folgenden Formel II



in welcher M für ein Alkalimetall steht, beispielsweise für Natrium oder Kalium und X, Y und R¹ die im Zusammenhang

mit der Formel I angegebene Bedeutung haben, mit einer α -Bromverbindung der Formel III

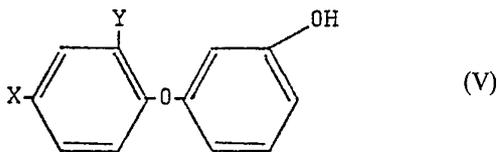


in welcher R^2 und R^3 die oben angegebene Bedeutung besitzen, umsetzt. Diese Umsetzung der Verbindung der Formel II mit der Verbindung der Formel III kann leicht durchgeführt werden, indem man die Reaktanten in einem inerten Reaktionsmedium, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid bei Zimmertemperatur miteinander vereinigt. Man kann die Reaktionsmischung rühren, beispielsweise während eines Zeitraumes von 1–8 Stunden, um sicher zu gehen, dass die Reaktion vollständig abläuft. Es können äquimolare Mengen der Verbindungen der Formeln II und III angewandt werden oder es kann ein leichter molarer Überschuss an der Verbindung der Formel III eingesetzt werden. Sobald die Reaktion vollständig ist, kann man die Mischung mit Wasser waschen, um das bei der Umsetzung gebildete Alkalimetallbromid zu entfernen, und anschliessend kann dann das Lösungsmittel abgedampft werden, wobei man die erfindungsgemässen Verbindungen in freier Form oder in Form von deren Salzen erhält oder es können, falls dies erwünscht ist, noch weitere Reinigungen des Produktes durchgeführt werden.

Die zur Durchführung dieses Herstellungsverfahrens benötigten Alkalimetallphenolate der Formel II können in situ hergestellt werden, und zwar indem man in der weiter oben beschriebenen Umsetzung die Ausgangsmaterialien miteinander in Anwesenheit von Natriumkarbonat oder Kaliumkarbonat vereinigt.

Diejenigen erfindungsgemässen Verbindungen, in welcher R^3 eine Hydroxygruppe ist, werden mit Vorteil hergestellt, indem man einen entsprechenden niederen Alkylester hydrolysiert, beispielsweise einen entsprechenden Äthylester. Diese Hydrolyse der Ester kann nach an sich üblichen Arbeitsverfahren durchgeführt werden.

Die freien Phenole, welche die gleiche Struktur besitzen, wie die entsprechenden Alkalimetallphenolate der Formel II, können hergestellt werden, indem man eine Verbindung der folgenden Formel V



in welcher X und Y die gleiche Bedeutung haben, wie in Formel I mit einem Überschuss über die molare Menge an einem Alkylsulfenylchlorid der Formel IV



in welchem R^1 die gleiche Bedeutung besitzt, wie in Formel I, umsetzt.

Diese Umsetzung des Phenoles der Formel V mit dem Alkylsulfenylchlorid der Formel IV kann durchgeführt werden, indem man langsam Lösungen der Reaktanten in einem inerten organischen Lösungsmittel zusammenbringt, beispielsweise in Methylenechlorid, und zwar zweckmässigerweise bei einer Temperatur, die unterhalb von etwa 0°C liegt. Die Reaktionsmischung kann zuerst bei der tief liegenden Temperatur gerührt werden und anschliessend dann bei Zimmertemperatur, damit sichergestellt ist, dass die Reaktion vollständig abläuft. Die Reaktionsmischung kann dann anschliessend mit einer verdünnten wässrigen Base gewaschen werden und mit Wasser, und man kann sodann das Lösungsmittel abdampfen, wobei man das erwünschte Produkt erhält.

Typische Beispiele für Phenole der Formel V, die zur Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I herangezogen werden können, sind die folgenden Phenole:

- das 3-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenol,
- das 3-(2-Brom-4-trifluormethylphenoxy)-phenol,
- das 3-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-phenol,
- das 3-(2-Cyano-4-trifluormethylphenoxy)-phenol,
- das 3-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenol,
- das 3-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-phenol,
- das 3-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenol,
- das 3-(2,4-Dibromphenoxy)-phenol und
- das 3-(4-Fluorphenoxy)-phenol.

Metallsalze der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können leicht hergestellt werden, indem man die freie Säure der erwünschten Verbindung mit dem Hydroxid des erwünschten Metalles umsetzt, zur Herstellung dieser Metallsalze werden im allgemeinen üblicherweise angewandte Verfahren eingesetzt. In gleicher Weise können entsprechende Ammoniumsalze, Aminsalze und Alkanolaminsalze der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I, ausgehend von den entsprechenden freien Säuren, hergestellt werden.

Anhand der nachfolgenden Beispiele sollen Herstellungsverfahren für spezielle erfindungsgemässe Verbindungen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Herstellung von 5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthio)phenol

30 g an dem 3-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)phenol und 150 ml an Methylenechlorid werden in ein Reaktionsgefäss aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Die Mischung wird gerührt, bis sich alles gelöst hat und man kühlt dann auf -20°C . 80 ml der Lösung eines frisch hergestellten Methylsulfenylchlorids wird dann tropfenweise dem Reaktionsgefäss während eines Zeitraumes von 45 min zugesetzt. Die frisch hergestellte Lösung an Methylsulfenylchlorid wurde erzeugt, indem man 9,6 g an Dimethylsulfid mit 6 g an Chlor in 100 ml Methylenechlorid umsetzte.

Nachdem die Zugabe des Methylsulfenylchlorides vollständig war, rührte man noch während 90 min bei -20°C weiter und anschliessend während 30 min bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser, anschliessend mit 200 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbicarbonatlösung und dann wieder mit 200 ml Wasser gewaschen. Die gewaschene Lösung wurde getrocknet, indem man sie durch einen Phasenseparator leitete und dann wurde das Lösungsmittel unter dem Druck einer Luftsaugpumpe abgedampft und es blieben 30,2 g eines dunkelorange gefärbten Öls zurück. Dieses Öl wurde destilliert und die Fraktionen, die bei einem Druck von 1 mm Hg über 145°C siedeten, wurden aufgefangen und miteinander vereinigt. Das Destillat wurde dann der Chromatographie unterworfen, indem man eine Tonsäule verwendete und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan und Essigsäureäthylester einsetzte.

Es wurden insgesamt 13 Fraktionen aufgefangen. Die Fraktionen 3–10 wurden miteinander vereinigt, die Lösungsmittel davon abgedampft, und man erhielt dabei das gewünschte Produkt, nämlich das 5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-(methylthio)phenol als Rückstand.

Beispiel 2

Herstellung des Äthylesters der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure

9,5 g (0,0296 Mole) an 5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-(methylthio)phenol, 16,56 g (0,12 Mole) an Kaliumcarbonat, 7,79 ml (0,06 Mole) an 2-Brompropionsäureäthylester und 150 ml an Dimethylsulfoxid wurden in ein Reaktionsgefäss aus Glas

gegeben, das mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Man rührt die Mischung bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa sieben Stunden. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung in 600 ml Wasser eingegossen. Die so erhaltene Mischung wurde dann dreimal mit Portionen zu je 100 ml an Methylchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden miteinander vereinigt und mit Wasser gewaschen. Der gewaschene Extrakt wurde dann getrocknet, indem man einen Phasenseparator verwendete.

Von der getrockneten Lösung wurde das Lösungsmittel unter Anwendung des Druckes einer Luftpumpe abgedampft und es blieb ein klares Öl als Rückstand zurück. Dieser Rückstand wurde über eine Tonsäule chromatographiert, indem man Hexan und Essigsäureäthylester als Elutionsmittel verwendete. Es wurden 14 Fraktionen aufgefangen und aus der Fraktion 12 wurden die Lösungsmittel abgedampft, wobei man das erwünschte Produkt erhielt, nämlich den Äthylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure, und zwar als weissen kristallinen Feststoff, der bei 70–71 °C schmolz.

Beispiel 3

Herstellung des 5-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-2-(methylthio)phenoles

0,01 Mole an 3-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-phenol und 200 ml Methylchlorid werden in ein Reaktionsgefäss aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter versehen ist. Die Mischung wird gerührt, bis sie sich gelöst hat und dann kühlt man auf etwa –20 °C. Es wurde eine Lösung aus Methylsulfenylchlorid frisch hergestellt, indem man 0,015 Mole an Dimethyldisulfid mit 0,18 Molen an Chlor in 100 ml Methylchlorid umsetzte. Diese Lösung wird dann tropfenweise dem Reaktionsgefäss während eines Zeitraumes von etwa 40 min zugesetzt. Sobald die Zugabe vollständig ist, rührt man noch während 30 min unter Aufrechterhaltung der Kühlung und anschliessend 30 min lang bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wäscht man die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser, anschliessend mit 200 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung und anschliessend wieder mit Wasser. Die gewaschene Lösung wird dann getrocknet, indem man sie durch einen Phasenseparator leitet. Von der getrockneten Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand wird dann chromatographiert, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel eine Mischung aus Hexan und Essigsäureäthylester einsetzt.

Diejenigen Fraktionen, welche das Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und das Lösungsmittel wird abgedampft, wobei man das erwünschte Produkt, nämlich das 5-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-2-(methylthio)phenol als Rückstand erhält.

Beispiel 4

Herstellung des Äthylesters der 2-[5-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure

0,05 Mole an dem 5-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-2-(methylthio)phenol, 0,2 Mole an Kaliumcarbonat, 0,08 Mole an dem Äthylester der 2-Brompropionsäure und 200 ml an Dimethylsulfoxid werden in einen Reaktionskolben aus Glas gegeben, der mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Man rührt die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa 8 h. Nach dieser Zeit giesst man die Mischung in 500 ml an Wasser ein. Die so erhaltene Mischung wird dreimal mit Portionen zu je 100 ml an Methylchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden miteinander vereinigt, dann mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird der Chromatographie unterworfen,

indem man eine Tonsäule verwendet und Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylester als Elutionsmittel einsetzt. Diejenigen Fraktionen, welche das Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und das Lösungsmittel wird abgedampft, wobei man das erwünschte Produkt, nämlich den Äthylester der 2-[5-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure als Rückstand erhält.

Beispiel 5

Herstellung des 5-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-2-(äthylthio)phenoles

0,01 Mole an dem 3-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-phenol und 200 ml an Methylchlorid werden in ein Reaktionsgefäss aus Glas gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Man rührt die Mischung, bis sie sich aufgelöst hat und kühlt dann auf etwa –20 °C ab. Eine Lösung aus Äthylsulfenylchlorid wird frisch hergestellt, indem man 0,15 Mole an Diäthylsulfid mit 0,18 Molen an Chlor in 100 ml Methylchlorid umsetzt. Diese frisch hergestellte Lösung wird dann tropfenweise dem Reaktionsgefäss während eines Zeitraumes von etwa 40 min zugesetzt. Sobald die gesamte Menge zugegeben ist, rührt man noch während 30 min unter Kühlung weiter und während 30 min bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser gewaschen, dann mit 200 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung und anschliessend wieder mit 200 ml Wasser. Die gewaschene Lösung wird dann getrocknet, indem man sie durch einen Phasenseparator leitet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand wird auf einer Tonsäule chromatographiert, indem man Mischungen aus Hexan und Essigsäureäthylester als Elutionsmittel einsetzt. Diejenigen Fraktionen, welche das Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und man dampft von ihnen das Lösungsmittel ab, wobei man das erwünschte Produkt, nämlich das 5-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-2-(äthylthio)phenol als Rückstand erhält.

Beispiel 6

Herstellung des S-Methylesters der 2-[5-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-2-äthylthiophenoxy]thiolpropionsäure

0,05 Mole an dem 5-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-2-(äthylthio)phenol, 0,2 Mole an Kaliumcarbonat und 0,08 Mole an dem S-Methylester der 2-Bromthiolpropionsäure, sowie 200 ml an Dimethylsulfoxid werden in ein Reaktionsgefäss aus Glas eines Volumens von 500 ml gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa 8 h gerührt. Nach dieser Zeit giesst man die Mischung in 500 ml Wasser ein. Die so erhaltene Mischung wird dann dreimal mit je 100 ml Portionen an Methylchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden miteinander vereinigt, mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird einer Chromatographie unterworfen, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylester einsetzt. Diejenigen Fraktionen, welche das Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und von ihnen wird das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält dabei als Rückstand das gewünschte Produkt, nämlich den S-Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-cyanophenoxy)-2-äthylthiophenoxy]thiolpropionsäure.

Beispiel 7

Herstellung des 5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-propylthio)phenols
0,1 Mole an 3-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenol und 200 ml Methylchlorid werden in ein Reaktionsgefäss aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabe-

trichter ausgestattet ist. Die Mischung wird gerührt, bis sie sich aufgelöst hat und dann kühlt man auf etwa -20°C . Eine Lösung aus Propylsulfenylchlorid wird frisch hergestellt, indem man 0,15 Mole an Dipropyldisulfid mit 0,18 Molen Chlor in 100 ml Methylenchlorid umsetzt. Diese frisch hergestellte Lösung wird dann tropfenweise dem Reaktionsgefäß während eines Zeitraumes von etwa 40 min zugesetzt. Sobald die gesamte Menge beigegeben ist, rührt man noch während 30 min unter Kühlung und anschliessend während 30 min bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wäscht man die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser, anschliessend mit 200 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung und dann wieder mit 200 ml Wasser. Die gewaschene Lösung wird dann getrocknet, indem man sie durch einen Phasenseparator leitet. Von der getrockneten Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand wird chromatographiert, indem man eine Tonsäule verwendet und das Elutionsmittel Mischungen aus Hexan und Essigsäureäthylester einsetzt. Diejenigen Fraktionen, welche das gewünschte Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und von ihnen wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich das 5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-(propylthio)phenol als Rückstand.

Beispiel 8

Herstellung von N,N-Dimethyl-2-[5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-propylthiophenoxy]propionamid

0,05 Mole an 5-(2,4-Dichlorphenoxy)-2-(propylthio)phenol, 0,2 Mole an Kaliumkarbonat, 0,08 Mole an N,N-Dimethyl-2-brompropionamid und 200 ml an Dimethylsulfoxid werden in einen 500 ml fassenden Glaskolben gegeben, der mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa acht Stunden gerührt. Nach dieser Zeit giesst man die Mischung in 500 ml Wasser ein. Die so erhaltene Mischung wird dreimal mit Portionen von je 100 ml an Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden dann miteinander vereinigt, mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand zurückbleibt. Dieser Rückstand wird der Chromatographie unterworfen, wobei man eine Säule aus Ton verwendet und Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylester als Elutionsmittel einsetzt. Diejenigen Fraktionen, die das Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und von ihnen wird das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält dabei als Rückstand das erwünschte Produkt, nämlich das N,N-Dimethyl-2-[5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-propylthiophenoxy]propionamid.

Beispiel 9

Herstellung von 5-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenol

0,1 Mole an 3-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-phenol und 200 ml an Methylenchlorid werden in ein Reaktionsgefäß aus Glas eingebracht, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Man rührt die Mischung bis sie sich aufgelöst hat und kühlt dann auf etwa -20°C . Eine frisch bereitete Lösung von Methylsulfenylchlorid wird hergestellt, indem man 0,15 Mole an Dimethyldisulfid mit 0,18 Molen an Chlor in 100 ml Methylenchlorid umsetzt. Diese frisch bereitete Lösung wird dann tropfenweise dem Reaktionsgefäß während eines Zeitraumes von etwa 40 min zugegeben. Sobald die gesamte Menge zugegeben ist, rührt man noch 30 min lang unter Kühlung weiter und anschliessend 30 min lang bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wäscht man die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser, anschliessend mit 200 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung und dann wieder mit 200 ml Wasser.

Die gewaschene Lösung wird getrocknet, indem man sie durch einen Phasenseparator leitet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand wird chromatographiert, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylester einsetzt.

Diejenigen Fraktionen, welche das gewünschte Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und anschliessend wird dann das Lösungsmittel abgedampft, wobei man das gewünschte Produkt, nämlich das 5-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-2-(methylthio)phenol als Rückstand erhält.

Beispiel 10

Herstellung des Propylesters der 2-[5-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure

0,05 Mole an 5-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-2-(methylthio)phenol, 0,2 Mole an Kaliumkarbonat, 0,08 Mole an den 2-Brompropionsäure-propylestern und 200 ml Dimethylsulfoxid werden in ein 500 ml fassendes Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa 8 h gerührt. Nach dieser Zeit giesst man die Mischung in 500 ml Wasser ein. Die so erhaltene Mischung wird dreimal mit Portionen von je 100 ml an Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden miteinander vereinigt, mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird der Chromatographie unterworfen, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylestern einsetzt. Diejenigen Fraktionen, die das gewünschte Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und von ihnen wird das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält dabei als Rückstand das erwünschte Produkt, nämlich den Propylester der 2-[5-(2-Nitro-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure.

Beispiel 11

Herstellung von 5-(2-Cyano-4-fluorphenoxy)-2-methylthiophenol

0,1 Mole an 3-(2-Cyano-4-fluorphenoxy)-phenol und 200 ml an Methylenchlorid werden in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Man rührt die Mischung, bis sie sich aufgelöst hat und kühlt sie dann auf etwa -20°C ab. Eine Lösung von Methylsulfenylchlorid wird frisch hergestellt, indem man 0,15 Mole an Dimethyldisulfid mit 0,18 Molen an Chlor in 100 ml Methylenchlorid umsetzt. Diese frisch hergestellte Lösung wird dann tropfenweise dem Reaktionsgefäß während eines Zeitraumes von etwa 40 min zugesetzt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, rührt man die Mischung unter Kühlung noch während 30 min weiter und anschliessend während 30 min bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wäscht man die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser, anschliessend mit 200 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung und dann wieder mit 200 ml Wasser. Die gewaschene Lösung wird dann getrocknet, indem man sie durch einen Phasenseparator leitet. Von der getrockneten Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand wird chromatographiert, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan und Essigsäureäthylester einsetzt. Diejenigen Fraktionen, die das erwünschte Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und von ihnen wird das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält dabei als Rückstand das erwünschte Produkt, nämlich das 5-(2-Cyano-4-fluorphenoxy)-2-(methylthio)phenol.

Beispiel 12

Herstellung von 2-[5-(2-Cyano-4-fluorphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid

0,05 Mole an dem 5-(2-Cyano-4-fluorphenoxy)-2-(methylthio)phenol, 0,2 Mole an Kaliumkarbonat, 0,08 Mole an 2-Brompropionamid und 200 ml Dimethylsulfoxid werden in ein 500 ml fassendes Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Die Reaktionsmischung wird bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa 8 Stunden gerührt. Nach dieser Zeit giesst man die Reaktionsmischung in 500 ml Wasser ein. Die erhaltene Mischung wird dreimal mit Portionen von je 100 ml an Methylchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden dann miteinander vereinigt, mit Wasser gewaschen und anschliessend getrocknet. Von der getrockneten Lösung dampft man dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und es verbleibt dabei ein Rückstand. Dieser Rückstand wird der Chromatographie unterworfen, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylester einsetzt. Diejenigen Fraktionen, welche das erwünschte Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft, wobei man als Rückstand das gewünschte Produkt, nämlich 2-[5-(2-Cyano-4-fluorphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid erhält.

Beispiel 13

Herstellung von 5-(4-Bromphenoxy)-2-(methylthio)phenol

0,1 Mole an 3-(4-Bromphenoxy)-phenol und 200 ml an Methylchlorid werden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Man rührt die Mischung bis sie sich aufgelöst hat und kühlt dann auf etwa -20°C . Eine Lösung aus Methylsulfonylchlorid wird frisch hergestellt, indem man 0,15 Mole an Dimethyldisulfid mit 0,18 Molen an Chlor in 100 ml Methylchlorid umsetzt. Diese frisch bereitete Lösung wird dann tropfenweise dem Reaktionsgefäß während eines Zeitraumes von etwa 40 min zugesetzt. Sobald die Zugabe vollständig ist, rührt man noch während 30 min unter Kühlung weiter und anschliessend während 30 min bei Zimmertemperatur. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser, dann mit 200 ml einer 5%igen wässrigen Natriumbikarbonatlösung und anschliessend wieder mit 200 ml Wasser gewaschen. Die gewaschene Lösung wird dann getrocknet, indem man sie durch einen Phasenseparator leitet. Von der getrockneten Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand wird chromatographiert, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylester einsetzt. Diejenigen Fraktionen, die das erwünschte Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und von ihnen wird das Lösungsmittel abgedampft, wobei man das gewünschte Produkt, nämlich das 5-(4-Bromphenoxy)-2-(methylthio)phenol als Rückstand erhält.

Beispiel 14

Herstellung des Methylesters der 2-[5-(4-Bromphenoxy)-2-methylthiophenoxy]-essigsäure

0,05 Mole an 5-(4-Bromphenoxy)-2-(methylthio)phenol, 0,2 Mole an Kaliumkarbonat, 0,08 Mole an 2-Bromessigsäuremethylestern und 200 ml an Dimethylsulfoxid werden in einen Glasreaktionskolben eines Rauminhaltes von 500 ml gegeben, der mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Man rührt die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa 8 Stunden. Nach dieser Zeit giesst man die Mischung in 500 ml Wasser ein. Die so erhaltene Mischung wird dann dreimal mit Portionen zu je 100 ml an Methylchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden dann miteinander vereinigt, mit Wasser gewaschen und anschliessend getrock-

net. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Der Rückstand wird der Chromatographie unterworfen, indem man eine Tonsäule verwendet und als Elutionsmittel Mischungen aus Hexan plus Essigsäureäthylestern einsetzt. Diejenigen Fraktionen, die das erwünschte Produkt enthalten, werden miteinander vereinigt und anschliessend wird das Lösungsmittel abgedampft. Man erhält dabei als Rückstand das erwünschte Produkt, nämlich den Methylester der 2-[5-(4-Bromphenoxy)-2-methylthiophenoxy]-essigsäure.

Beispiel 15

Herstellung des Natriumsalzes der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure

0,05 Mole an 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure, 100 ml an Äthanol und 0,05 Mole an Natriumhydroxid werden in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Man erwärmt die Reaktionsmischung auf dem Dampfbad und rührt während etwa einer Stunde. Nach dieser Zeit wird aus der Reaktionsmischung das Äthanol abgedampft und der Rückstand wird mit Äther angerieben. Der Rückstand wird durch Filtrieren gewonnen und getrocknet, wobei man das gewünschte Produkt erhält, nämlich das Natriumsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure.

Beispiel 16

Herstellung des Ammoniumsalses der 2-[5-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure

0,05 Mole an 2-[5-(2-Brom-4-nitrophenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure werden in 100 ml Ester gelöst und in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer und einem Gaseinlassrohr versehen ist. Man rührt die Lösung und lässt 0,1 Mole an Ammoniakgas in die Lösung einperlen. Sobald die Zugabe vollständig ist, rührt man noch während eines Zeitraumes von etwa einer Stunde weiter. Nach dieser Zeit dampft man von der Reaktionsmischung den Äther ab, wobei das gewünschte Produkt als Rückstand zurückbleibt, nämlich das Ammoniumsals der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure.

Beispiel 17

Herstellung des Dimethylaminsalses der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure

0,05 Mole an der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure, eine wässrige Lösung von 0,05 Molen an Dimethylamin, die eine 40%ige Konzentration an diesem Amin aufweist, und 50 ml Wasser werden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Man rührt die Mischung bei Zimmertemperatur während eines Zeitraumes von etwa 30 min. Nach dieser Zeit dampft man von der Reaktionsmischung das Wasser unter vermindertem Druck ab. Man erhält dabei als Rückstand das erwünschte Produkt, nämlich das Dimethylaminsals der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure.

Weitere erfindungsgemässe Verbindungen, die nach den vorhin beschriebenen Arbeitsverfahren hergestellt werden können, sind beispielsweise die folgenden:
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-äthylthiophenoxy]propionsäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-propylthiophenoxy]propionsäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-butylthiophenoxy]propionsäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-

2-hexylthiophenoxy]propionsäure,
 der Äthylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 der Propylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das N-Propyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid,
 das N-Methyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-äthylthiophenoxy]propionamid,
 das N-Äthyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-äthylthiophenoxy]propionamid,
 das N-Propyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid,
 das N-Hexyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid,
 das N,N-Dimethyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid
 das N,N-Diäthyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid
 das N,N-Dihexyl-2-[5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionamid,
 der S-Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]thiopropionsäure,
 der S-Äthylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]thiopropionsäure,
 der S-Propylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]thiopropionsäure,
 der S-Hexylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]thiopropionsäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]buttersäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]pentansäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]hexansäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]heptansäure,
 der Methylester der 2-[5-(2-Brom-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Natriumsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Kaliumsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Lithiumsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Calciumsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Methylaminsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Dimethylaminsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Triäthylaminsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Methanolaminsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Äthanolaminsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure,
 das Hexylaminsalz der 2-[5-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-methylthiophenoxy]propionsäure.

Bei der praktischen Verwendung als Herbizide werden die erfindungsgemässen Verbindungen im allgemeinen als Wirkstoff in Zusammensetzungen mit herbizider Wirksamkeit eingesetzt, welche eine herbizid toxische Menge einer erfindungsgemässen Verbindung enthalten und im allgemeinen ausserdem noch ein inertes Trägermaterial. Derartige herbizide Mittel, die auch Formulierungen genannt werden können, machen es möglich, die aktive Verbindung in angenehmer Weise an die Stelle aufzutragen, wo ein Unkrautbefall vorliegt und zwar in irgend

einer gewünschten Menge. Die herbiziden Mittel können feste Formulierungen sein, wie zum Beispiel Stäube, Granulate oder benetzbare Pulver. Sie können auch flüssige Zusammensetzungen sein, wie zum Beispiel Lösungen, Aerosole oder emulgierbare Konzentrate.

Beispielsweise können Stäube hergestellt werden, indem man die aktive Verbindung vermahlt und mit einem festen Trägermaterial vermischt, wie zum Beispiel Talkum, verschiedene Arten von Tonen, Siliziumdioxid enthaltende Materialien, beispielsweise Kieselsäuren, Pyrophyllit und ähnliche. Körnige Formulierungen bzw. Granulate können hergestellt werden, indem man körnige Trägermaterialien mit den erfindungsgemässen Verbindungen imprägniert, wobei diese üblicherweise in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst sind. Als Beispiele für körnige Trägermaterialien seien die Attapulgit oder die Vermiculite genannt, wobei die körnigen Trägermaterialien im allgemeinen Teilchengrössen aufweisen, die im Bereich von etwa 0,3 bis 1,5 mm liegen.

Benetzbare Pulver, welche in Wasser oder in Öl in irgend einer gewünschten Konzentration der aktiven Verbindung dispergiert werden können, können hergestellt werden, indem man Benetzungsmittel in konzentrierte Staubzusammensetzungen einverleibt.

In manchen Fällen sind die aktiven Verbindungen in üblichen organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Kerosinen oder Xylol ausreichend löslich, so dass sie direkt als Lösungen in diesen Lösungsmitteln eingesetzt werden können. Häufig können Lösungen der Herbizide unter einem Druck, der über dem Atmosphärendruck liegt, als Aerosole dispergiert werden. Bevorzugte, flüssige herbizide Zusammensetzungen sind jedoch emulgierbare Konzentrate, welche eine erfindungsgemässe Verbindung als aktiven Bestandteil enthalten und ausserdem als inertes Trägermaterial ein Lösungsmittel und ferner ein Emulgiermittel. Derartige emulgierbare Konzentrate können mit Wasser und/oder mit Öl bis zur Erreichung irgend einer gewünschten Konzentration der aktiven Verbindung verdünnt werden, und sie sind in dieser verdünnten Form zur Aufbringung als Spritzmittel oder Sprühmittel auf die Stellen geeignet, wo ein Unkrautbefall vorherrscht. Die in derartigen Konzentrationen am häufigsten verwendeten Emulgatoren sind nicht ionisch oberflächenaktive Mittel oder Mischungen aus nicht ionischen und anionischen oberflächenaktiven Mitteln. Bei der Verwendung von einigen Emulgatorsystemen können Inversemulsionen, nämlich Wasser in Öl Emulsionen hergestellt werden, die für eine direkte Anwendung an denjenigen Stellen geeignet sind, wo ein Unkrautbefall auftritt.

Eine typische erfindungsgemässe herbizide Zusammensetzung wird anhand des folgenden Beispiels veranschaulicht. In diesem Beispiel sind alle Mengen in Form von Gewichtsteilen angeführt, ausser es werden ausdrücklich andere Angaben gemacht.

Beispiel 18

Herstellung einer herbiziden Zusammensetzung in Form eines Staubes

Als Ausgangsmaterial wurden 10 Gew.-Teile des Produktes gemäss Beispiel 2 und 90 Gew.-Teile pulverförmiges Talkum verwendet.

Die oben angeführten Bestandteile werden in einer ein mechanisches Vermahlen bewirkenden Mischvorrichtung gemischt und sie werden in dieser Mischvorrichtung so lange gemahlen, bis ein homogener frei fliessender Staub der gewünschten Teilchengrösse erhalten ist. Dieser Staub ist zur direkten Anwendung an den Stellen geeignet, wo ein Unkrautbefall vorherrscht.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können als herbizide Mittel in irgend einer Art verwendet werden, die auf diesem Fachgebiet üblich ist. Ein Verfahren zur Bekämpfung von

Unkräutern besteht darin, dass man den Ort, wo die Unkräuter wachsen, mit einer herbiziden Zusammensetzung in Berührung bringt, die ein inertes Trägermaterial und als wesentlichen aktiven Bestandteil eine erfindungsgemässe Verbindung in einer solchen Menge enthält, die gegenüber den Unkräutern toxisch wirkt. Die Konzentration der neuen erfindungsgemässen Verbindungen in diesen herbiziden Zusammensetzungen hängt von der Art der Formulierung und vom Zweck, für den diese herbizide Verbindung bestimmt ist, ab. Im allgemeinen werden jedoch die erfindungsgemässen herbiziden Zusammensetzungen etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% an der erfindungsgemässen aktiven Verbindung enthalten. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung enthalten die herbiziden Zusammensetzungen etwa 5 bis etwa 75 Gew.-% der aktiven Verbindung. Die herbiziden Zusammensetzungen können noch zusätzliche Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel andere Pestizide, beispielsweise Insektizide, Nematozide, nämlich Wurmbekämpfungsmittel, Fungizide und ähnliche Wirkstoffe. Ferner können die erfindungsgemässen herbiziden Zusammensetzungen als weitere Komponenten Stabilisatoren, die Ausbreitung erleichternde Mittel, Desaktivatoren, Haftmittel, verankernde Mittel, Düngemittel, Aktivatoren, synergistisch wirkende Komponenten und ähnliches enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel sind auch nützlich, wenn sie mit anderen herbiziden Wirkstoffen und/oder Entlaubungsmitteln und/oder Austrocknungsmitteln und/oder Wachstumshemmstoffen und/oder ähnlichen Produkten kombiniert werden, und zwar in den weiter oben beschriebenen herbiziden Zusammensetzungen. Diese anderen Materialien können etwa 5 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% der aktiven Bestandteile der herbiziden Zusammensetzungen ausmachen.

Durch die Verwendung der erfindungsgemässen Verbindungen in Kombination mit anderen herbizid wirkenden Substanzen und/oder Entlaubungsmitteln und/oder Austrocknungsmitteln und/oder ähnlichen Wirkstoffen können herbizide Zusammensetzungen erhalten werden, die besser wirksam sind, um Unkräuter zu bekämpfen und mit deren Hilfe oft Ergebnisse erzielt werden können, die nicht erreichbar wären, wenn die einzelnen Wirkstoffe in getrennten herbiziden Zusammensetzungen eingesetzt würden.

Als Beispiele für andere herbizide Wirkstoffe, Entlaubungsmittel, Austrocknungsmittel und Hemmstoffe für das Pflanzenwachstum, die in Kombination mit den erfindungsgemässen herbiziden Wirkstoffen in herbiziden Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt werden können, seien die folgenden Bestandteile erwähnt:

Chlorphenoxy-herbizide, wie zum Beispiel 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPB, 4(2,4-DB), 2,4-DEB, 4-CPB, 4-CPP, 2,4,5-TB, 2,4,5-TEB, 3,4-DA, Silvex und ähnliche derartige Verbindungen. Herbizide Wirkstoffe auf Basis von Carbamaten, wie zum Beispiel IPC, CIPC, Swep, Barban, BCPC, CEPC, CPPC und ähnliche. Herbizide auf Basis von Thiocarbamaten und Dithiocarbamaten, wie zum Beispiel DCEC, Methan-natrium, EPTX, Diallat, PEBC, Perbulat, Vernolat und ähnliche. Herbizide auf Basis von substituierten Harnstoffen, wie zum Beispiel Norea, Siduron, Dichloral-harnstoff, Chloroxuron, Cycluron, Fenuron, Monuron, Monuron-TCA, Diuron, Linuron, Monolinuron, Neburon, Buturon, Trimeturon und ähnliche. Herbizide auf Basis von symmetrischen Triazinen, wie zum Beispiel Simarazine, Chlorazine, Atrazine, Desmetryne, Norazine, Ipazine, Prometryn, Atrazine, Trietazine, Simetone, Prometone, Propazine, Ametryne und ähnliche. Herbizide auf Basis von Chloracetamiden, wie zum Beispiel α -Chlor-N,N-dimethylacetamid, CDEA, CDAA, α -Chlor-N-isopropylacetamid, 2-Chlor-N-isopropylacetanilid, 4-(Chloracetyl)-morpholine, 1-(Chloracetyl)-piperidin und ähnliche. Herbizide auf Basis von chlorierten aliphatischen Säuren, wie zum Beispiel TCA, Dalapon, 2,3-Dichlorpropionsäure, 2,2,3-TPA und ähnliche. Herbizide auf Basis von

chlorierten Benzoesäuren und chlorierten Phenylessigsäuren, wie zum Beispiel 2,3,6-TBA, 2,3,5,6-TBA, Dicamba, Tricamba, Amiben, Fenac, PBA, 2-Methoxy-3,6-dichlorphenylessigsäure, 3-Methoxy-2,6-dichlorphenylessigsäure, 2-Methoxy-3,4,6-trichlorphenylessigsäure, 2,4-Dichlor-3-nitrobenzoesäure und ähnliche. Weitere verwendbare Herbizide sind solche Verbindungen wie Aminotriazole, Maleinsäurehydrazid, Phenyl-mercuri-acetat, Endothal, Biuret, technisches Chlordan, Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlor-terephthalat, Niquat, Erbon, DNC, CNBP, Dichlorbenil, DPA, Dipheamid, Dipropalin, Trifluoralin, Solan, Dicryl Merphos, DMPA, DSMA, MSMA, Kalium-azid, Acrolein, Benefin, Bensulid, AMS, Bromacil, 2-(3,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin, 3,5-Dion, Bromoxynil, Kakodylsäure, DMA, DPMF, Cyproimid, DCB, DCPA, Dichlone, Diphenatril, DMTT, DNAP, EBEP, EXD, HCA, Ioxynil, IPX, Isocylil, Kalium-cyanat, MAA, MAMA, MCPES, MCPP, MH, Molinate, NPA, OCH, Paraquat, PCP, Picloram, DPA, PCA, Pyrichlor, Sesone, Terbacil, Terbutol, TCBA, Brominil, CP-50144, H-176-1, H-732, M-2091, Planavin, Natrium-Tetraborat, Calcium-cyanamid, DEF, Äthyl-xanthogen-disulfid, Sindone, Sindone B, Propanil und ähnliche.

Derartige Herbizide können in den erfindungsgemässen herbiziden Zusammensetzungen in Form ihrer weiter oben definierten Salze, Ester, Amide oder anderer Derivate eingesetzt werden, sofern diese Derivate im Zusammenhang mit der genannten Grundverbindung anwendbar sind. Die fraglichen Derivate können auch bei den Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt werden.

Unkräuter sind unerwünschte Pflanzen, welche dort wachsen, wo man ihre Anwesenheit nicht wünscht. Unkräuter haben keinen wirtschaftlichen Wert und behindern die Kultivierung von Erntepflanzen, das Wachstum von Zierpflanzen oder das Wachstum von Futtermittelpflanzen oder sie gefährden auch die Gesundheit von Nutztieren.

Es sind viele Arten von Unkräutern bekannt, beispielsweise einjährige Unkräuter, zweijährige Unkräuter und mehrjährige Unkräuter.

Als Beispiele für einjährige Unkräuter seien erwähnt: Fuchsschwanz, *Amaranthus retroflexus*, Gänsefuss (*Chenopodium album*), Fuchsschwanz, *Digitaria sanguinalis*, wilder Senf, *Thlas arvense*, englisches Raigras, Rispengras (*Poa annua*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung «Checkweed», welche ein Sandkraut, eine Miere bzw. Sternmiere, oder ein Hornkraut ist, Wildhafer (*Avena fatua*), Samtblatt, Portulak (eine Portulacaceae), Hühnerhirse (*Echinochloa crus galli*), Wasserpfeffer (*polygonum hydropiper*), Vogelknöterich (*Dolygonum aviculare*), Klette bzw. Butzenklette, wilder Buchweizen (*Fagopyrum*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Kochia, ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Medic corn cockle, ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Ragweed, welches ein Ambrosiapflanze (*Ambrosia*) ist, Saudistel (*Sonchus oleraceus*) weisse Wegwarte (*Cichorium intybus*), Kroton, ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Cuphea, Teufelszwirn (*Cuscuta*), Erdrach (*Fumaria officinalis*), Vogelkruzkrut (*Senecio vulgaris*), Hanfnessel (*Galeopsis*, z. B. *Galeopsis tetrahit*), einjährige Knäuel (*Scleranthus annuus*), Wolfsmilch, Ackerspork (*Spergula arvensis*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Emex, *Oryza sativa* (Jungle rice), Laichkraut (*Potamogeton*), stinkende Hundskamille (*Anthemis cotula*), Axonopus compressus (Carpetweed), Purpurwinde (*Ipomea purpurea*), Labkraut (*Galium*), Telegraphenpflanze (Wandelklee), (*Desmodium gyrans*), Wasserlinse (*Lemna*) und ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Naias, welches ein Nixenkraut, eine Naiadaceae ist.

Als Beispiele für zweijährige Unkräuter, die mit den erfindungsgemässen herbiziden Mitteln bekämpft werden können, seien genannt:

Wilde Karotte (*Daucus carota*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung *Matricaria*, wilde Gerste (*Hordeum vulgare*), Lichtnelke, Kamille, Klette (*Arctium lappa*), Königskerze (*Verbascum thapsus*), Käseappel (*Malva rotundi-folia*), gemeine Krathdistel (*Cirsium lanceolatum*), Hundszunge (*Cynoglossum officinale*), Mottenwollkraut (*Verbascum blattaria*) und Purpursterndistel (*Cirsium*).

Als Beispiele für mehrjährige Unkräuter, die mit den erfindungsgemässen Verbindungen bekämpft werden können, seien die folgenden Unkräuter genannt:

Ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung *White Cockle*, mehrjähriges Raigras, Quecke, Aleppohirse (wilde Negerhirse, *Sorghum halepense*), kanadische Distel (*Cirsium Canadense*), Heckenwinde (*Convolvulus sepium*), Hundszahngras (*Cynodon dactylon*), kleiner Sauerampfer (*Rumex acetosella*), krauser Ampfer (*Rumex crispus*), rundes Cypergras (*Cyperus rotundus*), ein Sandkraut bzw. eine Miere bzw. Sternmiere mit der englischen Bezeichnung *Field checkweed*, Löwenzahn (*Taraxacum officinale*), Glockenblume (*Campanula*) ein Windengewächs (*Convolvulus*) mit der englischen Bezeichnung *Field bindweed*, eine Flockenblume (*Centaurea*) oder ein Knöterich (*Polygonum*) mit der englischen Bezeichnung *Russian knapweed*, Gramagrass (*Bouteloua*) bzw. Buffalogras (Buchloë) mit der englischen Bezeichnung *Mesquite*, Lein (*Linaria vulgaris*), Schafgarbe (*Achillea*), Aster, ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung *Gromwell* (*Gruinum milium* bzw. *Lithospermum officinale*), Schachtelhalm (*Equisetum*), nordamerikanisches Eisenkraut (*Veronia noveboracensis*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung *Sesbania*, Teichbinde (*Scirpus lacustris*) bzw. amerikanische Flatterbinse (*Juncus effusus*), Rohrkolben, Lieschkolben, Teichkolben (*Typha*) und eine Kressenart (*Cressa*) mit der englischen Bezeichnung *Wintercress*.

In gleicher Weise können die zu bekämpfenden Unkräuter auch als breitblättrige Unkräuter bzw. als grasartige Unkräuter klassifiziert werden. Aus wirtschaftlichen Gründen ist es wünschenswert, das Wachstum derartiger Unkräuter zu bekämpfen, ohne dass Nutzpflanzen, Tierfutter oder lebende Tiere, beispielsweise Vieh, geschädigt werden.

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen sind deshalb besonders wertvoll zur Bekämpfung von Unkräutern, weil sie gegenüber vielen Arten und Gruppen von Unkräutern toxisch wirken, während sie im Gegensatz dazu relativ untoxisch gegenüber vielen nützlichen Pflanzen sind.

Die exakte Menge einer fraglichen Verbindung, die zur Unkrautbekämpfung benötigt wird, hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. Zu diesen gehören die Hartnäckigkeit der jeweilig zu bekämpfenden Unkrautart, die Wetterbedingungen, die Art des Bodens, die Methodik der Aufbringung, die Art der Nutzpflanzen, die in dem gleichen Bereich wachsen wie die Unkräuter und ähnliche Bedingungen. Dementsprechend kann die Aufbringung von nur bis zu etwa 28,3 g bis 56,6 g der aktiven Verbindung pro 4047 m² ausreichend sein, um eine gute Bekämpfung zu erreichen, wenn nur ein geringer Befall an Unkräutern stattgefunden hat, die unter nachteiligen Bedingungen wachsen. Es kann jedoch auch nötig sein, dass 4,54 kg der aktiven Verbindung pro 4047 m² aufgetragen werden müssen, wenn eine gute Unkrautbekämpfung bei einem starken Unkrautbefall stattfinden soll und wenn ferner die Unkräuter schwer zu bekämpfende mehrjährige Unkräuter sind, die unter günstigen Bedingungen wachsen.

Die herbizide Toxizität der neuen erfindungsgemässen Verbindungen kann mit Hilfe einer Vielzahl von auf diesem Fachgebiet gut bekannten Testverfahren veranschaulicht werden, wobei die Testverfahren Vorlaufverfahren (Bekämpfung vor dem Auftreten der Unkräuter) oder Nachlaufverfahren (Bekämpfung nach dem Auftreten der Unkräuter) sein können.

Die herbizide Aktivität der erfindungsgemässen Verbindungen wurde durch Versuche veranschaulicht, die zur Vorlaufbe-

kämpfung einer grossen Anzahl von Unkräutern angewandt wurden.

Bei diesen Tests zur Unkrautbekämpfung nach dem Vorlaufverfahren wurden kleine Pflanztöpfe mit trockener Erde gefüllt und in diese wurden die Samen verschiedener Unkrautarten und auch die Samen einiger Nutzpflanzen eingesät. 24 Stunden oder einen kürzeren Zeitpunkt nach dem Besämen der Pflanztöpfe wurden die Pflanztöpfe mit Wasser besprüht, bis die Erde nass war und dann wurden die zu testenden Verbindungen in Form von wässrigen Emulsionen aus Emulgatoren enthaltenden Acetonlösungen formuliert. Diese wässrigen Emulsionen wurden in den in der Folge angeführten Konzentrationen auf die Oberfläche der Erde aufgesprüht.

Nach dem Besprühen wurden die Pflanztöpfe, welche die Erde und die Samen enthielten, in ein Gewächshaus gebracht und es wurde zusätzliche Hitze angewandt, wenn dies nötig war und ferner wurde täglich oder noch häufiger gegossen. Die Pflanzen wurden unter den angegebenen Bedingungen während 15 bis 21 Tagen belassen und zu diesem Zeitpunkt wurde dann das Ausmass der Schädigung an den Pflanzen beurteilt.

Zur Beurteilung des Ausmasses der Schädigung wurde eine Notenskala verwendet, die von 0 bis 10 reichte. In dieser Notenskala bedeuteten die Noten das Folgende:

- 0 = keine Schädigung
- 1 oder 2 = leichte Schädigung
- 3 oder 4 = mässige Schädigung
- 5 oder 6 = mässig starke Schädigung
- 7, 8 oder 9 = schwere Schädigung
- 10 = Absterben der Pflanzen

NE = kein Auftreten der Unkräuter.

In der Tabelle I und auch in der Tabelle II werden zur Bezeichnung der Unkräuter und auch zur Bezeichnung von Nutzpflanzen Abkürzungen verwendet. Die dort verwendeten Abkürzungen haben die folgenden Bedeutungen:

- WMSD = Wild Mustard = wilder Senf
- BDWD = Bindweed = Winde = *Convolvulus sepium*
- PIGW = Pigweed = *Amaranthus retroflexus*
- JMWD = Jimsonweed = Stechapfel = *Datura stramonium*
- VTLF = Velvetleaf = Samtblatt
- MNGY = Morningglory = Purpurwinde = *Ipomea purpurea*
- YLFX = Yellow Foxtail = gelber Fuchsschwanz (*Setaria lutescens*)
- BNGS = Barnyardgrass = Hühnerhirse = *Echinochloa crus galli*
- JNGS = Johnsongrass = Aleppohirse, wilde Negerhirse, *Sorghum halepense*
- QKGS = Quickgrass, gemeine Quecke (*Agropyron repens*), oder ein Straussgras (*Agrotis stolonifera*)
- WOAT = Wild Oat = Wildhafer = *Avena*
- CBGS = Crabgrass = Fingergras = *Digitaria sanguinalis*
- SPGT = Sprangletop
- CTGS = Cheatgrass = Roggentrespa (*bromus secalinus*)
- SUBT = Sugarbeet = Zuckerrübe
- COTN = Cotton = Baumwolle
- SOYB = Soybean = Soyabohne
- PTBN = Pintobean = gesprenkelte Bohne
- ALFA = Alfalfa = Halfagras
- SORG = Sorgum = Hirse
- WHT = Wheat = Weizen
- PSDA = Prickley Sida
- CKBR = Cocklebur = Spitzklette (*Xanthium*) oder Butzenklette (*Arctium lappa*)
- IVMNGY = Ivyleaf Morningglory (eine Windenart)
- CDCK = Curydock = krauser Ampfer (*Rumex crispus*)
- SKPD = Sicklepod
- ANNY = Annual Morningglory = eine einjährige Windenart
- WMSTD = Wild Mustard = wilder Senf

Tabelle II (Fortsetzung)
Ergebnisse des Nachlaufverfahrens

Verbindung	28,35 g pro 4047 m ²	PRBN	ALFA	SORG	WHT	RICE	CORN	OAT	PSDA
Produkt des	8	–	–	–	–	–	–	–	–
Beispiels 2	2	–	–	–	–	–	–	–	–
	1	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,5	10	10	1	0	0	0	8	–
	0,25	10	10	0	0	0	0	0	–
	0,125	10	10	0	0	0	0	7	2
	0,062	10	10	0	0	0	0	0	2
	0,031	–	–	–	–	–	–	–	1
	0,015	–	–	–	–	–	–	–	1

Verbindung	28,35 g pro 4047 m ²	CKBR	RAPE	IVMNGY	CDCK	WMSTD	SKPD	ANNGY	YNSG
Produkt des	8	–	–	–	–	–	–	–	1
Beispiels 2	2	–	–	–	–	–	–	–	0
	1	–	–	–	–	–	–	–	0
	0,5	–	–	–	–	–	–	–	0
	0,25	–	–	–	–	–	–	–	–
	0,125	3	10	10	3	2	1	4	–
	0,062	2	7	10	0	1	1	3	–
	0,031	0	1	4	0	2	0	3	–
	0,015	2	–	2	3	1	0	1	–

* = Mittelwert aus zwei Tests