

Brevet N°	84682
du	9 mars 1983
Titre délivré :	9.C.P.D. 1983

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN, 170-178 Müllerstrasse, 1000 BERLIN 65 (République (1) Fédérale d'Allemagne), représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce neuf mars 1983 quatre vingt trois (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : "Benzylatherderivate von Pentiten, Verfahren zur Herstellung (4) dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit wachstumregulatorischer Wirkung für Pflanzen."

2. la délégation de pouvoir, datée de Berlin le 24.01.1983
3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;
4. planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 9 mars 1983

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
- Hans-Rudolf KRÜGER, Kulmbacher Strasse 15, D- 1000 BERLIN 30 (5)
- Hansjörg KRAHMER, Fürstendamm 10a, D- 1000 BERLIN 28
- Reinhold PUTTNER, Nassauische Strasse 48, D- 1000 BERLIN 31
- Ernst Albrecht PIERCH, Im Fischgrund 18, D- 1000 BERLIN 28, tous République Fédérale d'Allemagne

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet (6) déposée(s) en (7) République Fédérale d'Allemagne le 11 mars 1982 No. P 32 09 030.7 (8)

au nom de la déposante (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, boulevard Royal (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à mois. (11)
Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

9 mars 1983

à 15 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,

P. C.

A 63007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant original — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

D. 51.981

BEANSPRUCHUNG DER PRIORITY

der Patent/Gmax- Anmeldung

IN: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom: 11. März 1982



PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN

Betr.: "Benzylätherderivate von Pentiten, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit wachstumregulatorischer Wirkung für Pflanzen."

Der Text enthält:
eine Beschreibung von
Seite 7 bis 31
gefolgt von Patentansprüchen
von Seite 1 bis 6

5

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Benzylätherderivate von Pentiten der allgemeinen Formel

10

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Y}_1 \\
 | \\
 \text{CH} - \text{O} - \text{Y}_2 \\
 | \\
 \text{CH} - \text{O} - \text{Y}_3 \\
 | \\
 \text{CH} - \text{O} - \text{Y}_4 \\
 | \\
 \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Y}_5
 \end{array}
 \quad \text{I,}$$

in der einer der Substituenten Y die Gruppe

$$- \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{R}_1 \end{array} - \text{R}_2$$

darstellt und die vier anderen Substituenten Y gleich oder verschieden sind und jeweils die Gruppe

$$- \text{ (CO)}_n - \text{R}_3$$

bedeuten, worin

R₁ Wasserstoff oder einen C₁-C₄-Alkylrest,

25 R₂ einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy und/oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und/oder Halogen und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,

30 R₃ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten
 C₁-C₄-Alkylrest und
 n 0 oder 1 darstellen.

2. Benzylätherderivate von Pentiten gemäß Anspruch 1,

35 worin

R₁ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl,
R₂ Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl,
2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlor-
phenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Di-

40

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 92 HPR 282 u. AG Kamen HPR 004

Postanschrift: SCHERING AG • D-1000 Berlin 65 • Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
Konto-Nr. 14-352, Bankleitzahl 100 202 00

5 bromphenyl, 2,6-Dibromphenyl, 2,4,6-Tribromphenyl,
2-Fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2,4-Difluor-
phenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl,
3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl,
4-Methoxyphenyl, 3,4-Dioxymethylenephenyl, 2-Phenoxyphenyl,
3-Phenoxyphenyl, 2-Nitrophenyl oder 3-Nitrophenyl,

10

R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Äthyl,
Propyl oder Chlormethyl und
n = 0 oder 1 darstellen.

15

3. 5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-xylit
4. 3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,4,5-tetra-O-methyl-adonit
5. 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-acetyl-D-arabit
6. 5-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-xylit

20

7. 5-O-(2-Chlorbenzyl)-xylit
8. 5-O-(2-Methylbenzyl)-xylit
9. 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-L-arabit
10. 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-D-arabit
11. 3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-adonit

25

12. 5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-xylit
13. 5-O-benzyl-xylit
14. 5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-xylit
15. 5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-xylit
16. 3-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-adonit

30

17. 5-O-(4-Chlorbenzyl)-xylit
18. 5-O-(4-Brombenzyl)-xylit
19. 5-O-(3,4-Dichlorbenzyl)-xylit
20. 5-O-(3-Methylbenzyl)-xylit

35

21. 5-O-(4-Methylbenzyl)-xylit
22. 5-O-(3,4-Dimethylbenzyl)-xylit
23. 5-O-(3-Chlorbenzyl)-xylit
24. 5-O-(4-Cyanbenzyl)-xylit
25. 3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,4,5-tetra-O-acetyl-adonit

40

- 5 26. 5-O-(3-Trifluormethylbenzyl)-xylit
 27. 5-O-(3-Fluorbenzyl)-xylit
 28. 5-O-(4-Fluorbenzyl)-xylit
 29. 1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-D-arabit
 30. 5-O-(2-Fluorbenzyl)-xylit
 10 31. 5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylit
 32. 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-methyl-L-arabit
 33. 5-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylit
 34. 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-methyl-D-arabit
 35. 5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylit
 15 36. 1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-methyl-D-
 arabit
 37. 5-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-xylit
 38. 1-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-D-arabit
 39. 3-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-adonit
 20 40. 5-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-
 acetyl-xylit
 41. 5-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-
 xylit

25

30

35

- 4 -

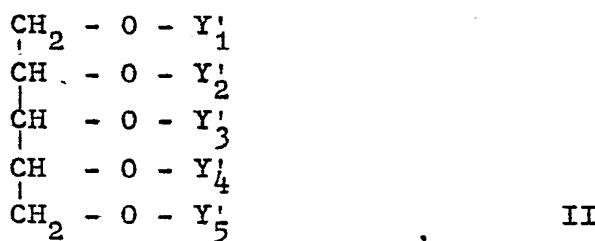
40

5

10 42. Verfahren zur Herstellung von Benzylätherderivaten von
Pentiten gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man

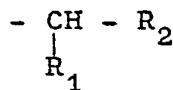
A) Verbindungen der allgemeinen Formel

15



20

in der einer der Substituenten Y' die Gruppe



und die vier anderen Substituenten Y' Wasserstoff bedeuten,

a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

25



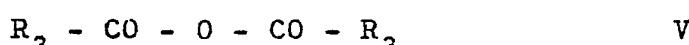
oder

b) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



oder

c) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



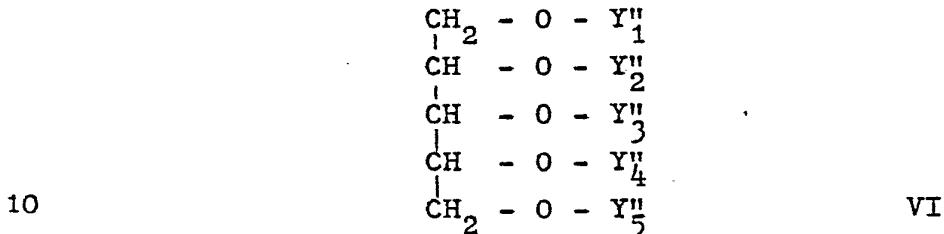
gegebenenfalls in Gegenwart von säurebindenden Mitteln
und/oder eines Katalysators reagieren läßt oder

35

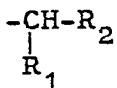
-5-

40

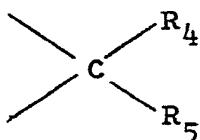
5 B) Verbindungen der allgemeinen Formel



in der einer der Substituenten Y" die Gruppe



15 und die anderen vier Substituenten Y" jeweils paarweise
eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe



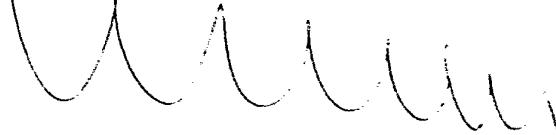
bedeuten, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel sowie saurer Katalysatoren bei Temperaturen von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C, hydrolysiert, worin R₁, R₂ und R₃ die oben genannte Bedeutung haben und R₄ und R₅ jeweils gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff, einen C₁-C₁₀-Alkylrest, einen substituierten C₁-C₁₀-Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl-C₁-C₃-alkylrest, einen C₃-C₈-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder R₄ und R₅ zusammen eine Polymethylengruppe -(CH₂)_m- darstellen, X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, und Z ein Halogenatom oder den Rest R₃OSO₂O- darstellen und m die ganze Zahl 4 und 5 bedeutet.

5 43. Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen,
gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer
Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 41.

10 44. Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen
gemäß Anspruch 43 in Mischung mit Träger- und/oder Hilfs-
stoffen.

15 45. Mittel gemäß Ansprüchen 43 und 44 zur Beeinflussung des
vegetativen und generativen Wachstums bei Leguminosen,
insbesondere Soja.

20 46. Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen
gemäß Anspruch 45, hergestellt nach Verfahren gemäß An-
spruch 42.

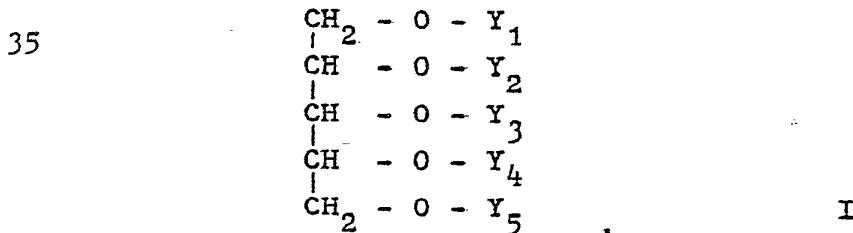
25 

30

35

40

- 5 Die Erfindung betrifft neue Benzylätherderivate von Pentiten, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen sowie diese enthaltende Mittel mit wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen.
- 10 Verbindungen mit wachstumsregulatorischer Wirkung sind bereits bekannt und teilweise sogar schon in die Praxis eingeführt worden.
- Praxisbekannte Produkte dieser Art, wie solche auf Basis von
15 Trijodbenzoësäure oder auf Basis von 2,3:4,6-Di-O-isopropyliden- α -L-xylohexulofuranuronsäure und dessen Natriumsalz zeichnen sich jedoch nicht durch entsprechende Wirkungsqualitäten aus oder wirken erst bei erhöhter Aufwandmenge.
- 20 Es ist weiterhin die Verwendung von 2-Benzylloxymethyltetrahydrofuran als herbizides Mittel bekannt geworden (DE-OS 27 24 677), welches aufgrund seiner Phytotoxität Pflanzen schädigt.
- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Zurverfügungstellung eines Mittels, welches eine wachstumsregulatorische Wirkung mit einem breiten Wirkungsspektrum bei gleichzeitiger Schonung der Pflanzen aufweist.
- 30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Mittel gelöst, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



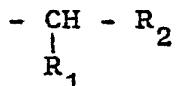
40

-8-

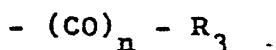
Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
 Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
 Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
 Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
 Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
 Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
 Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
 Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
 Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 in der einer der Substituenten Y die Gruppe



darstellt und die vier anderen Substituenten Y gleich
10 oder verschieden sind und jeweils die Gruppe



bedeuten, worin

R_1 Wasserstoff oder einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkylrest,

15 R_2 einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -
Alkyl und/oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkoxy und/oder gegebenenfalls substi-
tuiertes Phenoxy und/oder gegebenenfalls substi-
tuiertes Phenyl und/oder Halogen und/oder die Nitro-
gruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituier-
20 ten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,
 R_3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten
 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -Alkylrest und
n 0 oder 1 darstellen.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen treten als optische,
gegebenenfalls auch als geometrische Isomere auf. Die
einzelnen Isomeren und ihre Mischungen gehören auch zum
Gegenstand der Erfindung.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich hervorra-
gend zur Regulierung des Pflanzenwachstums bei verschie-
denen Kulturpflanzen und übertreffen in ihrem Wirkungs-
spektrum sowie in ihrer Verträglichkeit überraschender-
weise die eingangs genannten praxisbekannten Produkte
35 gleicher Wirkungsrichtung.

Da die erfindungsgemäßen Verbindungen sowohl qualitative
und quantitative Veränderungen von Pflanzen als auch
Veränderungen im Metabolismus der Pflanzen verursachen,
40

5 sind sie in die Klasse der Pflanzenwachstumsregulatoren einzustufen, die sich durch folgende Anwendungsmöglichkeiten auszeichnen.

10 Hemmung des vegetativen Wachstums bei holzigen und krautigen Pflanzen zum Beispiel an Straßenrändern, Gleisanlagen u.a., um ein zu üppiges Wachstum zu unterbinden. Wuchshemmung beim Getreide, um das Lagern oder Umknicken zu unterbinden, bei Baumwolle zur Ertragserhöhung.

15 Beeinflussung der Verzweigung von vegetativen und generativen Organen bei Zier- oder Kulturpflanzen zur Vermehrung des Blütensatzes oder bei Tabak und Tomate zur Hemmung von Seitentrieben.

20 Verbesserung der Fruchtqualität, zum Beispiel eine Zuckergehaltssteigerung beim Zuckerrohr, bei Zuckerrüben oder bei Obst, und eine gleichmäßige Reife des Erntegutes, die zu höheren Erträgen führt.

25 Erhöhung der Widerstandskraft gegen klimatische Einflüsse, wie Kälte und Trockenheit.

Beeinflussung des Latexflusses bei Gummipflanzen.

30 Ausbildung parthenokarper Früchte, Pollensterilität und Geschlechtsbeeinflussung sind ebenfalls Anwendungsmöglichkeiten.

35 Kontrolle der Keimung von Samen oder des Austriebs von Knospen.

Entlaubung oder Beeinflussung des Fruchtfalles zur Ernerleichterung.

40

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Vorstand: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-352, Bankleitzahl 100 202 00

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Beeinflussung des vegetativen und generativen Wachstums bei einigen Leguminosen, wie zum Beispiel Soja.
- 10 Die Aufwandmengen betragen je nach Anwendungsziel im allgemeinen von 0,005 bis 5 kg Wirkstoff/ha, können jedoch gegebenenfalls auch in höheren Aufwandmengen eingesetzt werden.
- 15 Die Anwendungszeit richtet sich nach dem Anwendungsziel und den klimatischen Bedingungen.
- 20 Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch die beschriebenen Wirkungen insbesondere diejenigen aus, bei denen in der oben angeführten allgemeinen Formel I R₁
- 25 Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl, R₂ Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Dibromphenyl, 2,6-Dibromphenyl, 2,4,6-Tribromphenyl, 2-Fluorphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 2,4-Difluorphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 3,4-Dioxymethylenphenyl, 2-Phenoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 2-Nitrophenyl oder 3-Nitrophenyl, R₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, vorzugsweise Methyl, Äthyl, Propyl oder Chlormethyl und n 0 oder 1 darstellen.
- 35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können Entblätterungs-, Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.
- 40

-11-

- 5 Sofern eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums beabsichtigt ist, können auch andere Biozide zugesetzt werden. Beispielsweise eignen sich als herbizid wirksame Mischungspartner Wirkstoffe aus der Gruppe der Triazine, Aminotriazole, Anilide, Diazine, Uracile, aliphatischen Carbonsäuren und Halogencarbonsäuren, substituierten Benzoesäuren und Arylcarbonsäuren, Hydrazide, Amide, Nitrile, Ester solcher Carbonsäuren, Carbamidsäure- und Thiocarbamidsäureester, Harnstoffe, 2,3,6-Trichlorbenzyloxypropanil, rhodanhaltige Mittel und andere Zusätze.
- 10
- 15 Unter anderen Zusätzen sind zum Beispiel auch nicht phytotoxische Zusätze zu verstehen, die mit Herbiziden eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben können, wie unter anderem Netzmittel, Emulgatoren, Lösungsmittel und ölige Zusätze.
- 20
- 25 Zweckmäßig werden die erfundungsgemäßen Wirkstoffe oder deren Mischungen in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln, Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, unter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen beziehungsweise Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-, Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln, angewandt.
- 30 Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktionen.
- 35 Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum Beispiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel Mehle.
- 40

5 An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen zum Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylen-alkylphenoläther, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenolsulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate, Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren und deren Salze.

10 Der Anteil des bzw. der Wirkstoffe(s) in den verschiedenen Zubereitungen kann in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise enthalten die Mittel etwa 10 bis 80 Gewichtsprozente Wirkstoffe, etwa 90 bis 20 Gewichtsprozente flüssige oder feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozente oberflächenaktive Stoffe.

15 Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sogenannten Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

20 25 Zur Herstellung der Zubereitungen werden zum Beispiel die folgenden Bestandteile eingesetzt:

A. Spritzpulver

30 a) 80 Gewichtsprozent Wirkstoff
15 Gewichtsprozent Kaolin
5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf Basis des Natriumsalzes des N-Methyl-N-oleyl-taurins und des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure.

35 b) 50 Gewichtsprozent Wirkstoff
40 Gewichtsprozent Tonminerale
5 Gewichtsprozent Zellpech
5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläther.

40

-13-

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postcheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7095 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

- 5 c) 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
 70 Gewichtsprozent Tonminerale
 5 Gewichtsprozent Zellpech
 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis einer Mischung des Calciumsalzes der Ligninsulfonsäure mit Alkylphenolpolyglycoläthern.
10
- d) 5 Gewichtsprozent Wirkstoff
 80 Gewichtsprozent Tonsil
 10 Gewichtsprozent Zellpech
 5 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe auf der Basis eines Fettsäurekondensationsproduktes.
15

B. Emulsionskonzentrat

- 20 20 Gewichtsprozent Wirkstoff
 40 Gewichtsprozent Xylol
 35 Gewichtsprozent Dimethylsulfoxid
 5 Gewichtsprozent Mischung von Nonylphenolpolyoxyäthylen oder Calciumdodecylbenzolsulfonat.

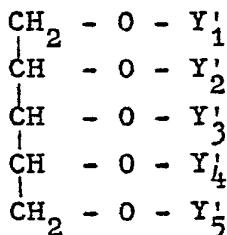
25 C. Paste

- 30 45 Gewichtsprozent Wirkstoff
 5 Gewichtsprozent Natriumaluminiumsilikat
 15 Gewichtsprozent Cetylpolyglycoläther mit 8 Mol Äthylenoxid
 2 Gewichtsprozent Spindelöl
 10 Gewichtsprozent Polyäthylenglycol
 23 Teile Wasser.
35 Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zum Beispiel herstellen, indem man
 A) Verbindungen der allgemeinen Formel

40

-14-

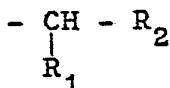
5



II

10

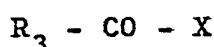
in der einer der Substituenten Y' die Gruppe



15

und die vier anderen Substituenten Y' Wasserstoff bedeuten,

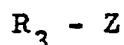
a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



III

oder

b) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



IV

20

oder

c) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

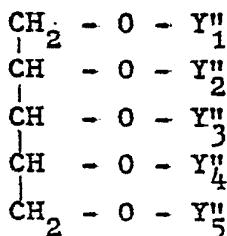


V

gegebenenfalls in Gegenwart von säurebindenden Mitteln
und/oder eines Katalysators reagieren lässt oder

25

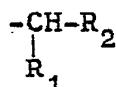
B) Verbindungen der allgemeinen Formel



VI

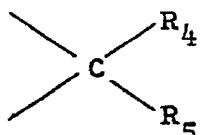
30

in der einer der Substituenten Y'' die Gruppe



35

und die anderen vier Substituenten Y'' jeweils paarweise
eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe



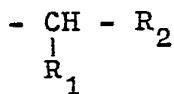
40

-15-

- 5 bedeuten, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel sowie saurer Katalysatoren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Salzsäure, Ammoniumchlorid, Phosphorsäure, Kieselsäure sowie saure Ionentauscherharze bei Temperaturen von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C,
- 10 hydrolysiert, worin R₁, R₂ und R₃ die oben genannte Bedeutung haben und
- R₄ und R₅ jeweils gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff, einen C₁-C₁₀-Alkylrest, einen substituierten C₁-C₁₀-Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl-C₁-C₃-alkylrest, einen C₃-C₈-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen ein- oder mehrfach durch C₁-C₆-Alkyl und/oder Halogen und/oder C₁-C₆-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder R₄ und R₅ zusammen eine Polymethylengruppe -(CH₂)_m- darstellen, X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, und Z ein Halogenatom oder den Rest R₃OSO₂O- darstellen und m die ganze Zahl 4 und 5 bedeutet.
- 25 Unter den Resten R₄ und R₅ der substituierten Methylengruppe sind zu verstehen Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, n-Pentyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Decyl, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl zum Beispiel Chlormethyl, Brommethyl, Fluormethyl, Dichlormethyl, Tri-fluormethyl, Trichlormethyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Äthoxymethyl, Phenoxyethyl, 4-Chlorphenoxyethyl, Chloräthyl, Bromäthyl, 2-Äthoxyäthyl, 2-Phenoxyäthyl, C₃-C₈-cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Aryl-C₁-C₃-alkyl, zum Beispiel Benzyl, 2-Phenyläthyl, aromatische Kohlenwasserstoffreste zum Beispiel Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Nitrophenyl, 2,4-Dichlorphenyl.
- 30
- 35
- 40

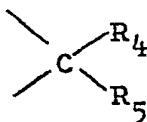
5 Als Ausgangsmaterialien bevorzugte Pentitderivate VI sind solche, in denen

1) Y_1'' den Rest



10

und Y_2'' und Y_3'' zusammen und Y_4'' und Y_5'' zusammen jeweils eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe



15

darstellen und

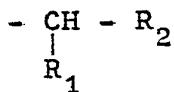
2) Y_3'' den Rest - $\begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{R}_2 \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$

20

und Y_1'' und Y_2'' zusammen und Y_4'' und Y_5'' zusammen jeweils eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe und

3) Y_5'' den Rest

25



und Y_1'' und Y_2'' zusammen und Y_3'' und Y_4'' zusammen jeweils eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe bedeuten.

30

Die Umsetzung der Reaktionspartner erfolgt zwischen 0° und 150°C, im allgemeinen jedoch zwischen Raumtemperatur und Rückflußtemperatur des entsprechenden Reaktionsgemisches.

Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 72 Stunden.

35

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen werden die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Geeignete Reaktionsmedien sind gegenüber den Reaktanden inerte Lösungsmittel. Die Wahl der Lösungs- beziehungsweise Sus-

40

-17-

- 5 pensionsmittel richtet sich nach dem Einsatz der entsprechenden Alkyl- beziehungsweise Acylhalogenide sowie Dialkylsulfate und der angewandten Säureakzeptoren. Als Lösungsbeziehungsweise Suspensionsmittel seien beispielsweise genannt, Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petroläther, Cyclohexan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol und Xylol, Carbonsäurenitrile, wie Acetonitril und Carbonsäureamide wie Dimethylformamid.
- 10 15 Als Säureakzeptoren eignen sich organische Basen, wie zum Beispiel Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin und Pyridinbasen oder organische Basen, wie Oxide, Hydroxide und Carbonate der Erdalkali- und Alkalimetalle. Flüssige Basen wie Pyridin können gleichzeitig als Lösungsmittel eingesetzt werden.
- 20 25 Als Katalysatoren für die Verfahrensvariante A sind Onium-Verbindungen geeignet, wie quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumverbindungen sowie Sulfoniumverbindungen.
- 30 35 Ebenfalls geeignet sind Polyglycoläther, insbesondere cyclische, wie zum Beispiel 18-Krone-6, und tertiäre Amine, wie zum Beispiel Tributylamin. Bevorzugte Verbindungen sind quaternäre Ammoniumverbindungen, wie zum Beispiel Benzyltriäthylammoniumchlorid und Tetrabutylammoniumbromid.
- 40 Die nach oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßigen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise durch Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels bei normalem oder vermindertem Druck, durch Ausfällen mit Wasser oder durch Extraktion. Ein erhöhter Reinheitsgrad kann in der Regel durch säulenchromatographische Aufreinigung sowie durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden.

-18-

5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel fast farb- und geruchlose Flüssigkeiten dar, die schwerlöslich in Wasser, bedingt löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Petroläther, Hexan, Pentan und Cyclohexan gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylol, Äthern, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Carbonsäurenitrilen wie Acetonitril, Ketonen wie Aceton, Alkoholen wie Methanol und Äthanol, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid und Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid, aber auch farb- und geruchlose kristalline Körper, die schwerlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, mäßig bis gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, Ketonen wie Aceton, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid, Sulfoxiden, wie Dimethylsulfoxid, Carbonsäurenitrilen, wie Acetonitril, niederen Alkoholen, wie Methanol, Äthanol und Wasser.

25 Als Lösungsmittel zur Umkristallisation bieten sich insbesondere Wasser, Methanol, Acetonitril und Essigester an.

30 Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemäßen Benzylätherderivate von Pentiten.

35

40

5 BEISPIEL 1

5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-xylit

277,0 g (0,708 Mol) 5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2:3,4-bis-
0-isopropyliden-xylit werden vorgelegt und unter Röhren
10 mit 752,2 ml 1,5 n Schwefelsäure versetzt. Dann wird 3
Stunden bei 70°C gerührt und anschließend das Reaktions-
gemisch bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen.
Unter Röhren werden darauf bei 25°C 95 ml 32%ige Natron-
lauge zugetropft und die Reaktionslösung dreimal mit je
15 200 ml Essigester extrahiert.

Die Extrakte werden dann noch zweimal mit je 100 ml Was-
ser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert
und im Vakuum eingeengt. Man erhält farblose Kristalle,
die mit einem kalten 1:1-Gemisch aus Diäthyl- und Diiso-
20 propyläther digeriert und anschließend bei Raumtemperatur/
200 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden .

Ausbeute: 202,0 g = 91,7 % der Theorie 5-O-(2,6-Dichlor-
benzyl)-xylit

25 Fp.: 82-83°C

DC: Laufmittel: Chloroform/Methanol 4:1
Rf-Wert: 0,34

Analyse: Ber. C 46,32 % H 5,18 % Cl 22,79 %
Gef. C 46,48 % H 5,10 % Cl 22,37 %

30

35

-20-

40

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 BEISPIEL 2

3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2:4,5-tetra-O-methyl-adonit

3,11 g (0,01 Mol) 3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-adonit, 0,22 g (0,001 Mol) Benzyltriäthylammoniumchlorid und 25,23 g (0,2 Mol) Dimethylsulfat werden in 20 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter intensivem Rühren werden 14,0 g (0,25 Mol) Kaliumhydroxid, gelöst in 15 ml Wasser, unter Kühlung bei ca. 30°C zum vorgelegten Gemisch getropft. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird noch eine Stunde unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird mit 150 ml Wasser verdünnt und zweimal mit je 150 ml Essigester extrahiert. Die mit Wasser gewaschenen, über Magnesiumsulfat getrockneten und filtrierten Extrakte werden eingeeengt. Das zurückbleibende Öl wird am Kugelrohr destilliert (Badtemperatur 200°C/0,2 Torr).

Ausbeute: 2,90 g = 79,1 % der Theorie 3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2:4,5-tetra-O-methyl-adonit

25 n_D^{20} : 1,5198
DC: Laufmittel = Toluol/Essigester 1:1
Rf-Wert: 0,29
Analyse: Ber. C 52,32 % H 6,58 % Cl 19,30 %
Gef. C 51,82 % H 6,48 % Cl 20,13 %

30

35

40

-21-

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mittelstenscheid - Dr. Horst Witzel
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 106 700 00, Bankleitzahl 100 400 00
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5

BEISPIEL 3

1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-acetyl-D-arabit

5,0 g (0,016 Mol) 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-D-arabit werden
in einem Gemisch aus 20 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid
10 zuerst eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann über
Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wird mit 150 ml
Toluol versetzt und die Lösung unter Wasserstrahlvakuum bis
zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit weiteren
15 150 ml Toluol versetzt und wiederum unter Vakuum eingeengt.
Das zurückbleibende Öl wird portionsweise mit 300 ml Essig-
ester aufgenommen. Die mit Wasser gewaschenen, über Magnes-
iumsulfat getrockneten und filtrierten Essigesterextrakte
werden eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert
nach dem Digerieren mit wenig Diisopropyläther.

20

Ausbeute: 5,80 g = 75,7 % der Theorie 1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-acetyl-D-arabit

Fp.: 89-90°C

25 DC: Laufmittel = Toluol/Essigester 1:1
 R_f -Wert: 0,47

Analyse: Ber. C 50,11 % H 5,49 % Cl 14,79 %
Gef. C 50,58 % H 5,49 % Cl 14,80 %

30

In analoger Weise lassen sich die weiteren erfindungsge-
mäßen Verbindungen herstellen.

35

40

5 Beispiel
Nr. Name der Verbindungen Physikalische Konstante

4	5-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-xylit	Fp.: 96-98°C
5	5-O-(2-Chlorbenzyl)-xylit	Fp.: 52-54°C
6	5-O-(2-Methylbenzyl)-xylit	Fp.: 59-61°C
10	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-L-arabit	Fp.: 122-24°C
7	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-D-arabit	Fp.: 124-26°C
8	3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-adonit	Fp.: 116-17°C
9	5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-xylit	Fp.: 132-33°C
10	5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-xylit	Fp.: 132-33°C
11	5-O-benzyl-xylit	Fp.: 47-50°C
15	5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-acetyl-xylit	n_D^{20} : 1,4876
12	5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-acetyl-xylit	Fp.: 106-07°C
13	3-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-adonit	Fp.: 132-34°C
14	5-O-(4-Chlorbenzyl)-xylit	Fp.: 109-09,5°C
20	5-O-(4-Brombenzyl)-xylit	Fp.: 110-12°C
16	5-O-(3,4-Dichlorbenzyl)-xylit	Fp.: 122-23°C
17	5-O-(3-Methylbenzyl)-xylit	Fp.: 54-56°C
18	5-O-(4-Methylbenzyl)-xylit	Fp.: 98-99°C
25	5-O-(3,4-Dimethylbenzyl)-xylit	Fp.: 72-74°C
21	5-O-(3-Chlorbenzyl)-xylit	Fp.: 90-92°C
22	5-O-(4-Cyanbenzyl)-xylit	Fp.: 119-21°C
23	3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,4,5-tetra-0-acetyl-adonit	n_D^{20} : 1,4941
24	5-O-(3-Trifluormethylbenzyl)-xylit	Fp.: 61-63°C
30	5-O-(3-Fluorbenzyl)-xylit	Fp.: 72-74,5°C
25	5-O-(4-Fluorbenzyl)-xylit	Fp.: 76-78°C
26	1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-D-arabit	Fp.: 156-57°C
27	1-O-(2-Fluorbenzyl)-xylit	n_D^{20} : 1,5243
28	5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-methyl-xylit	n_D^{20} : 1,5186
35	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-0-methyl-L-arabit	n_D^{20} : 1,5201
30	5-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-methyl-xylit	n_D^{20} : 1,5177
31	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-0-methyl-D-arabit	n_D^{20} : 1,5205

-23-

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann
 Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheid · Dr. Horst Witzel
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoppen
 Sitz der Gesellschaft: Berlin und Bergkamen
 Handelsregister: AG Charlottenburg 93 HRB 283 u. AG Kamen HRB 0061

Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11
 Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10
 Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00
 Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00
 Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,
 Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

5 Beispiel
Nr.

Name der Verbindungen

Physikalische
Konstante

	33	5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)- 1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylit	n_D^{20} : 1,5616
10	34	1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)- 2,3,4,5-tetra-O-methyl-D-arabit	n_D^{20} : 1,5668
	35	5-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)- xylit	Fp.: 70 - 71°C
	36	1-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)- D-arabit	Fp.: 138 - 139°C
15	37	3-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)- adonit	n_D^{20} : 1,5297
	38	5-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)- 1,2,3,4-tetra-O-acetyl-xylit	n_D^{20} : 1,4809
	39	5-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)- 1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylit	n_D^{20} : 1,4972
20			
	25		
	30		

-24-

35

40

- 5 Die Ausgangsprodukte zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Herstellung der Ausgangsverbindungen.

BEISPIEL 40

15 5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2:3,4-bis-O-isopropyliden-xylit

116,13 g (0,5 Mol) 1,2:3,4-Bis-O-isopropyliden-xylit werden zusammen mit 119,96 g (0,5 Mol) 2,6-Dichlorbenzylbromid und 4,5 g (0,019 Mol) Benzyltriäthylammoniumchlorid vorgelegt. Unter äußerst intensivem Rühren tropft man bei Raumtemperatur hierzu eine Lösung von 100 g Natriumhydroxid (2,5 Mol) in 125 ml Wasser, wobei die Temperatur langsam auf ca. 50°C ansteigt und im Verlauf von ca. einer Stunde wieder auf Raumtemperatur abfällt. Anschließend wird zur Vollendung der Reaktion noch eine weitere Stunde bei 50°C nachgerührt, dann mit 500 ml Eiswasser verdünnt und das Reaktionsgemisch mit je 150 ml Essigester extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit je 300 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne bei 40°C eingedampft. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert.

30

Ausbeute: 150,0 g = 76,7 % der Theorie

K_p 0,1 Torr = 163°C; n_D 20: 1,5080

DC: Laufmittel = Toluol/Essigester 4:1

Rf-Wert: 0,52

35 Analyse: Ber. C 55,25 % H 6,18 % Cl 18,12 %
Gef. C 55,66 % H 6,46 % Cl 18,03 %

40

-25-

5 BEISPIEL 41

5-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2:3,4-bis-O-isopropyliden-xylit

Eine Lösung von 23,2 g (0,1 Mol) 1,2:3,4-Bis-O-isopropyliden-xylit in 100 ml Toluol wird langsam unter Röhren zu einer Suspension von 2,88 g (0,12 Mol) Natriumhydrid in 50 ml Toluol getropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Gemisch zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend fügt man eine Lösung von 40,78 g (0,1 Mol) 2,4,6-Tribrombenzylbromid in 50 ml Toluol tropfenweise hinzu und erhitzt das Gemisch weitere acht Stunden unter Rückfluß.

Nach dem Abkühlen wird das Gemisch dreimal mit je 150 ml Wasser vorsichtig gewaschen; die organische Phase wird anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum bei 40°C eingeengt. Das zurückbleibende Öl wird im Vakuum (180°C Badtemperatur/0,1 Torr) von Spuren noch vorhandenen Ausgangsmaterials befreit.

Ausbeute: 37,6 g = 67,25 % der Theorie

25 n_D^{20} : 1,5516
DC: Laufmittel = Toluol/Essigester 1:1
Rf-Wert = 0,52
Analyse: Ber. C 38,26 % H 4.14 %
Gef. C 37,99 % H 4,04 %

30

35

40

-26-

5 In analoger Weise lassen sich die folgenden Ausgangsprodukte herstellen.

	Beispiel Nr.	Name der Verbindungen	Physikalische Konstante
10	42	3-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-1,2:4,5-bis-0-isopropyliden-adonit	$n_D^{20} = 1,5092$
	43	1-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-2,3:4,5-bis-0-isopropyliden-L-arabít	$n_D^{20} = 1,5070$
	44	1-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-2,3:4,5-bis-0-isopropyliden-D-arabít	$n_D^{20} = 1,5071$
15	45	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3:4,5-bis-0-isopropyliden-L-arabít	$n_D^{20} = 1,5075$
	46	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3:4,5-bis-0-isopropyliden-D-arabít	$n_D^{20} = 1,5093$
	47	3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2:4,5-bis-0-isopropyliden-adonit	$n_D^{20} = 1,5118$
20	48	3-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2:4,5-bis-0-(isopropyliden)-adonit	$F_p. = 75^\circ C$
	49	1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-2,3:4,5-bis-0-(isopropyliden)-D-arabít	$n_D^{20} = 1,5447$
	50	5-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-1,2:3,4-bis-0-(isopropyliden)-xylit	$n_D^{20} = 1,4916$
25	51	1-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-2,3:4,5-bis-0-(isopropyliden)-D-arabít	$n_D^{20} = 1,4901$
	52	3-O-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-1,2:4,5-bis-0-(isopropyliden)-adonit	$n_D^{20} = 1,4918$

30 Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Verbindungen, wobei die Versuche mit den beschriebenen Zubereitungen durchgeführt wurden.

35

40

-27-

5 BEISPIEL 53

Chlorophyllgehaltssteigerung und Hülsenansatz bei Soja

Sojabohnen wurden im Nachauflaufverfahren mit einer wäßrigen Emulsion der zu prüfenden Verbindungen gespritzt. Die Aufwandmenge betrug 0,8 kg Wirkstoff/ha. 4 Wochen nach der Spritzung wurden aus dem 2. Fiederblatt Scheiben gestanzt.

Daraus wurde das Chlorophyl extrahiert und der Chlorophyll a-Gehalt photometrisch bestimmt.

In der Tabelle ist die Steigerung des Chlorophyll a-Gehalts gegenüber der Kontrolle festgehalten.
 Außerdem wurde bei den Pflanzen der Hülsen- und Blütenbesatz bestimmt und in % der Kontrolle errechnet. Die Tabelle enthält diese Werte.
 Die Befunde zeigen, daß sich die erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber den Vergleichsmitteln durch bessere Verträglichkeit oder höhere Chlorophyllgehalte beziehungsweise einen höheren Blüten- und Hülsenansatz auszeichnen.

Tabelle

	Erfindungsgemäße Verbindungen	Chlorophyll- gehaltssteigerung in %	Hülsen- und Blütenansatz in % der Kontrolle
30	5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-xylit	63,9	202
	1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-L-arabit	43,0	129
	1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-D-arabit	37,2	103
35	3-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-adonit	39,3	129
	<u>Vergleichsmittel gemäß DE-OS 27 24 677</u>		
	2-Benzylloxymethyl-tetrahydrofuran	27,4	146
	2,6-Dichlorbenzyloxymethyl-tetrahydrofuran *	60,9	90
40	* Phytotoxität in Form von Ätzschäden		-28-

5 BEISPIEL 54

Wuchsregulatorische Effekte an Soja und Buschbohne nach Beizung

10 Buschbohnen und Sojabohnen wurden mit pulvriegen Aufbereitungen der Wirkstoffe bei Aufwandmengen von 10, 50 und 100 g Wirkstoff je 100 kg Saatgut gebeizt.

15 Die Samen wurden in Kulturschalen ausgelegt. Die Pflanzen wurden unter Gewächshausbedingungen angezogen. Nach 3 Wochen Kultur wurden die Symptome mit Zahlen zwischen 0 und 10 bonitiert. Dazu diente das folgende Schema:

10 = wie unbehandelte Kontrolle

5 = gestaucht, dunkelgrün, verzweigt

1 = sehr stark gestaucht, intensiv dunkelgrün, stark verzweigt

20 Wie die Befunde zeigen sind die erfundungsgemäßen Substanzen in der gewünschten Wirkweise stärker aktiv als die Vergleichsmittel.

Tabelle

25	Erfindungsgemäße Verbindungen	Wirkstoffmenge Boniturnote		
		g/100 kg Saat- gut	Busch- bohne	Soja- bohne
30	5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-xylit	10	8	8
		50	3	5
		100	3	4
35	1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-L-arabit	10	10	7
		50	5	4
		100	3	3
40	1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-D-arabit	10	8	8
		50	6	5
		100	3	4
45	3-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-adonit	10	9	8
		50	5	5
		100	3	5
50	5-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-xylit	10	10	10
		50	9	9
		100	9	9

5	Vergleichsmittel	Wirkstoffmenge g/100 kg Saat- gut	Boniturnote Busch- bohne	Soja- bohne
10	2-Benzylloxymethyl-tetrahydrofuran (gemäß DE-OS 27 24 677)	10 50 100	10 10 10	9 9 8
15	2,3:4,6-Di-O-isopropyliden- α -L- xylohexulofuranuronsäure - Natriumsalz	10 50 100	10 10 10	8 8 7
20				
25				
30				
35				
40				

5 BEISPIEL 55

Ertragssteigerung bei Soja

- Sojabohnen wurden im Nachauflaufverfahren mit wäßrigen Emulsionen der zu prüfenden Substanzen in einer Aufwandmenge von 0,8kg Wirkstoff/ha gespritzt. Vier Wochen nach der Spritzung wurde der Blüten- und Hülsenansatz bestimmt. Die Werte hierzu sind in der Tabelle festgehalten. Dabei wurden die Ergebnisse in % der Kontrolle dargestellt. Außerdem wurden die prozentualen Wuchshemmungen ermittelt.
- 15 Die Befunde ergeben, daß die Substanzen den Hülsen- und Blütenansatz bei gleichzeitigem Stauchen der Pflanzen fördern. Die Vergleichsmittel zeigten diesen Effekt nur in schwachem Maß oder erwiesen sich in gewisser Weise als phytotoxisch.

20 Tabelle

	Erfindungsgemäße Verbindungen	Wuchshemmung in %	Hülsen- und Blütenansatz in % der Kontrolle
25	5-0-(2-Chlorbenzyl)-xylit	28	142
25	5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-xylit	59	219
30	5-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-xylit	44	173
30	1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-acetyl-D-arabit	59	215
30	3-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-adonit	49	188
35	5-0-(4-Chlorbenzyl)-xylit	44	165
35	5-0-(4-Brombenzyl)-xylit	49	185
35	5-0-(3,4-Dichlorbenzyl)-xylit	0	115
35	5-0-(3-Methylbenzyl)-xylit	28	108
35	5-0-(4-Methylbenzyl)-xylit	33	204
35	5-0-(3,4-Dimethylbenzyl)-xylit	33	204
35	5-0-(3-Chlorbenzyl)-xylit	38	135
35	5-0-(4-Cyanbenzyl)-xylit	28	150
40	3-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,4,5-tetra-O-acetyl-adonit	59	204

-31-

5	Erfindungsgemäße Verbindungen	Wuchshemmung in %	Hülsen- und Blütenansatz in % der Kontrolle
---	-------------------------------	-------------------	---

	5-O-(3-Trifluormethylbenzyl)-xylit	23	80
	5-O-(3-Fluorbenzyl)-xylit	33	204
10	1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-D-arabit	33	188
	5-O-(2-Fluorbenzyl)-xylit	28	92

Vergleichsmittel

15	2-Benzylloxymethyl-tetrahydrofuran (gemäß DE-OS 27 24 677)	28	135
	Trijodbenzoësäure	69	73

20

25

30

35

40