

Brevet N° **8 4 6 8 2**  
 du **9 mars 1983**  
 Titre délivré : **0 559 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 AKTIENGESSELLSCHAFT BERLIN UND BERGKAMEN, 170-178 Müllerstrasse, 1000 BERLIN 65 (République Fédérale d'Allemagne), représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce **neuf mars 1900 quatre vingt trois** 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 :  
**" Benzylätherderivate von Pentiten, Verfahren zur Herstellung 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**  
 - **Hansjörg KRÄHMER, Fürstendamm 10a, D- 1000 BERLIN 28**  
 - **Reinhold PUTNER, 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 déposée(s) en (7) **République Fédérale d'Allemagne**  
 le **11 mars 1982** No. P **32 09 030.7**

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

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 **1** 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. d.

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 originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

# BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT

D. 51.981

der Patent/~~Gmx~~- 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 wachstumsregulatorischer Wirkung für Pflanzen."

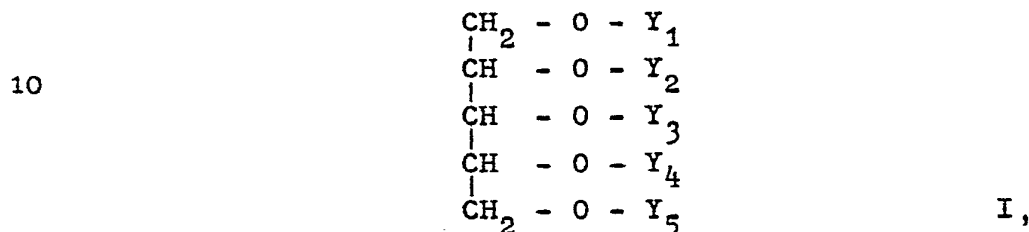


Der Text enthält:  
eine Beschreibung von  
Seite 7 bis 31  
gefolgt von Patentansprüchen  
von Seite 1 bis 6

5

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Benzylätherderivate von Pentiten der allgemeinen Formel



in der einer der Substituenten Y die Gruppe



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



bedeuten, worin

- $\text{R}_1$  Wasserstoff oder einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylrest,  
 $\text{R}_2$  einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -  
 Alkyl und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkoxy und/oder gegebenenfalls substituier-  
 tes Phenoxy und/oder gegebenenfalls substituier-  
 tes Phenyl und/oder Halogen und/oder die Nitro-  
 gruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituier-  
 ten aromatischen Kohlenwasserstoffrest,  
 $\text{R}_3$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten  
 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylrest und  
 $n$  0 oder 1 darstellen.

2. Benzylätherderivate von Pentiten gemäß Anspruch 1,

worin

- $\text{R}_1$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl,  
 $\text{R}_2$  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

-2-

Formular-Nr.: 1430-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann  
 Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenscheld · Dr. Horst Witzel  
 Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eduard v. Schwartzkoopen  
 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

SC 1 GC IV 4288

- 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-Diooxymethylenphenyl, 2-Phenoxyphenyl,  
10 3-Phenoxyphenyl, 2-Nitrophenyl oder 3-Nitrophenyl,
- $R_3$  Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, Äthyl,  
Propyl oder Chlormethyl und  
n 0 oder 1 darstellen.
- 15
3. 5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-xylyl  
4. 3-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,4,5-tetra-0-methyl-adonit  
5. 1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-0-acetyl-D-arabit  
6. 5-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-xylyl  
20 7. 5-0-(2-Chlorbenzyl)-xylyl  
8. 5-0-(2-Methylbenzyl)-xylyl  
9. 1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-L-arabit  
10. 1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-D-arabit  
11. 3-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-adonit  
25 12. 5-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-xylyl  
13. 5-0-benzyl-xylyl  
14. 5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-acetyl-xylyl  
15. 5-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-acetyl-xylyl  
16. 3-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-adonit  
30 17. 5-0-(4-Chlorbenzyl)-xylyl  
18. 5-0-(4-Brombenzyl)-xylyl  
19. 5-0-(3,4-Dichlorbenzyl)-xylyl  
20. 5-0-(3-Methylbenzyl)-xylyl  
21. 5-0-(4-Methylbenzyl)-xylyl  
35 22. 5-0-(3,4-Dimethylbenzyl)-xylyl  
23. 5-0-(3-Chlorbenzyl)-xylyl  
24. 5-0-(4-Cyanbenzyl)-xylyl  
25. 3-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,4,5-tetra-0-acetyl-adonit

40

-3-

Formular-Nr. 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann  
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelsteneid · Dr. Horst Witzel  
Vorsitzender des Aufsichtsrats: Dr. Eward 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 26. 5-0-(3-Trifluormethylbenzyl)-xylyl  
27. 5-0-(3-Fluorbenzyl)-xylyl  
28. 5-0-(4-Fluorbenzyl)-xylyl  
29. 1-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-D-arabitol  
30. 5-0-(2-Fluorbenzyl)-xylyl  
10 31. 5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylyl  
32. 1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-methyl-L-arabitol  
33. 5-0-(2,4-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylyl  
34. 1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-methyl-D-arabitol  
35. 5-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylyl  
15 36. 1-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-2,3,4,5-tetra-O-methyl-D-arabitol  
37. 5-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-xylyl  
38. 1-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-D-arabitol  
39. 3-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-adonitol  
20 40. 5-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-acetyl-xylyl  
41. 5-0-(2-Chlor-6-fluorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-O-methyl-xylyl

25

30

35

-4-

40

Formular-Nr. 1 1489-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann  
Dr. Heinz Hannse · Karl Otto Mittelstenseid · 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

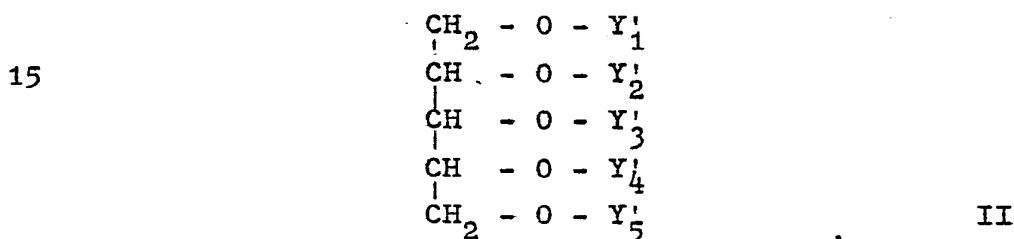
Postanschrift: SCHERING AG · D-1000 Berlin 65 · Postfach 65 03 11  
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10  
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00  
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5006, Bankleitzahl 100 700 00  
Berliner Handels-Gesellschaft — Frankfurter Bank —, Berlin,  
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00

SC3 GC IV 4289

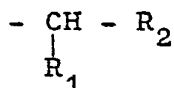
5

10 42. Verfahren zur Herstellung von Benzylätherderivaten von  
Pentiten gemäß den Ansprüchen 1 bis 4~~2~~, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man

A) Verbindungen der allgemeinen Formel

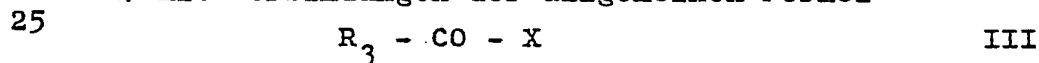


20 in der einer der Substituenten Y' die Gruppe



und die vier anderen Substituenten Y' Wasserstoff bedeuten,

a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



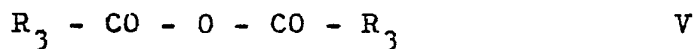
oder

b) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



oder

30 c) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



gegebenenfalls in Gegenwart von säurebindenden Mitteln

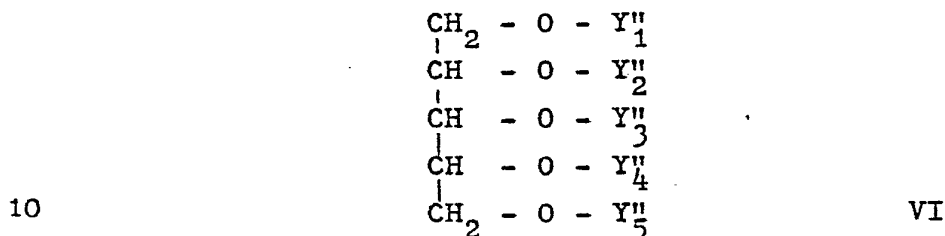
und/oder eines Katalysators reagieren läßt oder

35

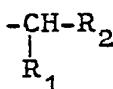
-5-

40

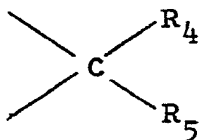
## 5 B) Verbindungen der allgemeinen Formel



in der einer der Substituenten Y'' die Gruppe



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



20 bedeuten, gegebenenfalls in Gegenwart organischer Lösungsmittel sowie saurer Katalysatoren bei Temperaturen von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 40 bis 80°C, hydrolysiert, worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die oben genannte Bedeutung haben und

25 R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> jeweils gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, einen substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, einen gegebenenfalls substituierten Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkylrest, einen C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen ein- oder mehrfach durch C<sub>1</sub>-

30 C<sub>6</sub>-Alkyl und/oder Halogen und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> zusammen eine Polymethylengruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>- darstellen, X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, und Z ein


35 Halogenatom oder den Rest R<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>O- 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.

20 

25

30

35

40

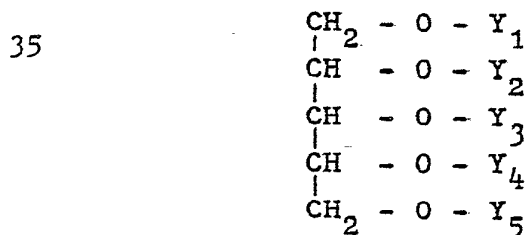
Formular-Nr.: 1439-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis · Dr. Christian Bruhn · Hans-Jürgen Hamann  
Dr. Heinz Hanne · Karl Otto Mitteisenscheid · 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 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 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.
- 15 Praxisbekannte Produkte dieser Art, wie solche auf Basis von Trijodbenzoesäure oder auf Basis von 2,3:4,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -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 Phytotoxizität 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



I

40

-8-

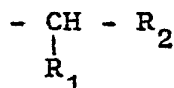
Formular-Nr.: 1430-3

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann  
Dr. Heinz Hannse - Karl Otto Mitteleisen - 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

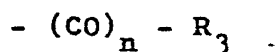
Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 65 03 11  
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10  
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00  
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00  
Berliner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

SCI GC IV 4250

5 in der einer der Substituenten Y die Gruppe



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



bedeuten, worin

- 15  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylrest,  
 $\text{R}_2$  einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl und/oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -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,  
 20  $\text{R}_3$  Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -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 hervorragend zur Regulierung des Pflanzenwachstums bei verschiedenen Kulturpflanzen und übertreffen in ihrem Wirkungsspektrum sowie in ihrer Verträglichkeit überraschenderweise 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

-9-

- 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 gleichmäßigere 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 Ernteerleichterung.

40

-10-

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.

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch die beschriebenen Wirkungen insbesondere diejenigen aus, bei denen in der oben angeführten allgemeinen Formel I  $R_1$  20 Wasserstoff oder  $C_1-C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl,  $R_2$  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, 25 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,  $R_3$  30 Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl, Äthyl, Propyl oder Chlormethyl und n 0 oder 1 darstellen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können entweder allein, in Mischung miteinander oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden. Gegebenenfalls können Entblätterungs-, 35 Pflanzenschutz- oder Schädlingsbekämpfungsmittel je nach dem gewünschten Zweck zugesetzt werden.

- 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
- 10     Halogencarbonsäuren, substituierten Benzoessäuren und Arylcarbonsäuren, Hydrazide, Amide, Nitrile, Ester solcher Carbonsäuren, Carbamidsäure- und Thiocarbamidsäureester, Harnstoffe, 2,3,6-Trichlorbenzyloxypropanil, rhodanhaltige Mittel und andere Zusätze.
- 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
- Zweckmäßig werden die erfindungsgemäßen 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.
- 25
- 30     Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Wasser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethylsulfoxyd, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfractionen.
- 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 Gewichtsprozent Wirkstoffe, etwa 90 bis 20 Gewichtsprozent flüssige oder  
15 feste Trägerstoffe sowie gegebenenfalls bis zu 20 Gewichtsprozent oberflächenaktive Stoffe.

Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von  
20 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.

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

-13-

- 5 c) 20 Gewichtsprozent Wirkstoff  
70 Gewichtsprozent Tonmineralien  
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

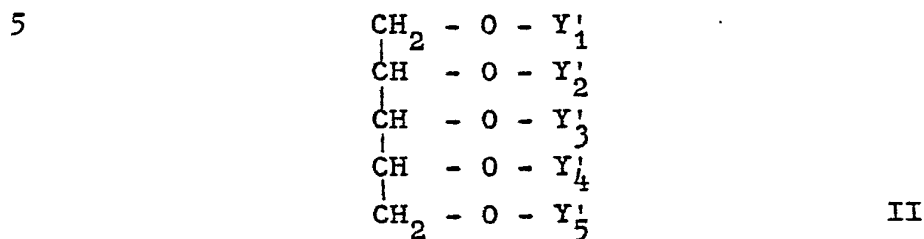
- 20 20 Gewichtsprozent Wirkstoff  
40 Gewichtsprozent Xylol  
35 Gewichtsprozent Dimethylsulfoxid  
5 Gewichtsprozent Mischung von Nonylphenylpolyoxyäthylen oder Calciumdodecylbenzolsulfonat.

25 C. Paste

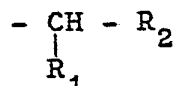
- 45 Gewichtsprozent Wirkstoff  
5 Gewichtsprozent Natriumaluminiumsilikat  
15 Gewichtsprozent Cetylpolyglycoläther mit 8 Mol Äthylenoxid
- 30 2 Gewichtsprozent Spindelöl  
10 Gewichtsprozent Polyäthylenglycol  
23 Teile Wasser.
- 35 Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich zum Beispiel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

40

-14-



in der einer der Substituenten Y' die Gruppe



und die vier anderen Substituenten Y' Wasserstoff bedeuten,

15 a) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



oder

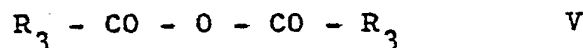
b) mit Verbindungen der allgemeinen Formel



20

oder

c) mit Verbindungen der allgemeinen Formel

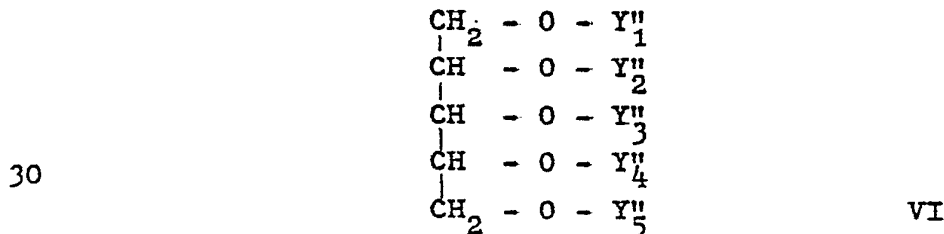


gegebenenfalls in Gegenwart von säurebindenden Mitteln

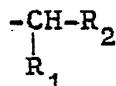
und/oder eines Katalysators reagieren läßt oder

25

B) Verbindungen der allgemeinen Formel

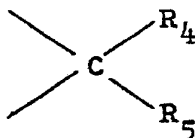


in der einer der Substituenten Y'' die Gruppe



35

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



40

Vorstand: Dr. Herbert Asmis - Dr. Christian Bruhn - Hans-Jürgen Hamann  
Dr. Heinz Hanne - Karl Otto Mittalstenscheid - 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

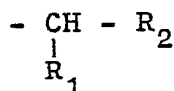
Postanschrift: SCHERING AG - D-1000 Berlin 65 - Postfach 85 03 11  
Postscheck-Konto: Berlin-West 1175-101, Bankleitzahl 100 100 10  
Berliner Commerzbank AG, Berlin, Konto-Nr. 108 7006 00, Bankleitzahl 100 400 00  
Berliner Disconto-Bank AG, Berlin, Konto-Nr. 241/5008, Bankleitzahl 100 700 00  
Berliner Handels-Gesellschaft - Frankfurter Bank -, Berlin,  
Konto-Nr. 14-362, Bankleitzahl 100 202 00



- 5 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  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  die oben genannte Bedeutung haben und
- $R_4$  und  $R_5$  jeweils gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff, einen  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, einen substituierten  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, einen gegebenenfalls substituier-
- 15 ten Aryl- $C_1$ - $C_3$ -alkylrest, einen  $C_3$ - $C_8$ -cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen ein- oder mehrfach durch  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und/oder Halogen und/oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy und/oder die Nitrogruppe und/oder die Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest oder  $R_4$  und  $R_5$
- 20 zusammen eine Polymethylengruppe  $-(CH_2)_m$  darstellen, X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, und Z ein Halogenatom oder den Rest  $R_3OSO_2$ - darstellen und m die ganze Zahl 4 und 5 bedeutet.
- 25 Unter den Resten  $R_4$  und  $R_5$  der substituierten Methylengruppe sind zu verstehen Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, zum Beispiel Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 2,2-Dimethyl-1-propyl, n-Pentyl, n-Heptyl,
- 30 n-Octyl, n-Decyl, substituiertes  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl zum Beispiel Chlormethyl, Brommethyl, Fluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Hydroxymethyl, Methoxymethyl, Äthoxymethyl, Phenoxyethyl, 4-Chlorphenoxyethyl, Chloräthyl, Bromäthyl, 2-Äthoxyäthyl, 2-Phenoxyäthyl,  $C_3$ - $C_8$ -cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Aryl- $C_1$ - $C_3$ -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.
- 40

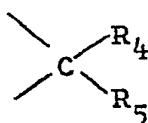
5 Als Ausgangsmaterialien bevorzugte Pentitderivate VI sind solche, in denen

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

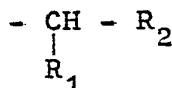
2)  $Y''_3$  den Rest  $\begin{array}{c} -CH - R_2 \\ | \\ R_1 \end{array}$

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 Lösungs-

40

-17-

5 pensionsmittel richtet sich nach dem Einsatz der entsprechenden Alkyl- beziehungsweise Acylhalogenide sowie Dialkylsulfate und der angewandten Säureakzeptoren. Als Lösungs- beziehungsweise Suspensionsmittel seien beispielsweise genannt, Äther, wie Diäthyläther, Diisopropyläther, Tetra-  
10 hydrofuran und Dioxan, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petroläther, Cyclohexan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol und Xylol, Carbonsäurenitrile, wie Acetonitril und Carbonsäureamide wie Dimethylformamid.

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 Als Katalysatoren für die Verfahrensvariante A sind Onium-Verbindungen geeignet, wie quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumverbindungen sowie Sulfoniumverbindungen.

25 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  
30 Benzyltriäthylammoniumchlorid und Tetrabutylammoniumbromid.

Die nach oben genannten Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen können nach den üblichen Verfahren aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, beispielsweise  
35 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  
40 werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen stellen in der Regel fast farb- und geruchlose Flüssigkeiten dar, die schwer- löslich in Wasser, bedingt löslich in aliphatischen Kohlen- wasserstoffen wie Petroläther, Hexan, Pentan und Cyclohexan
- 10 gut löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chlo- roform, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, aroma- tischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Xylol, Äthern, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan, Carbonsäurenitrilen wie Acetonitril, Ketonen wie Aceton,
- 15 Alkoholen wie Methanol und Äthanol, Carbonsäureamiden, wie Dimethylformamid und Sulfoxiden wie Dimethylsulfoxid, aber auch farb- und geruchlose kristalline Körper, die schwer- löslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstof- fen sind, mäßig bis gut löslich in halogenierten Kohlenwas- serstoffen wie Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, Keto-
- 20 nen 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 insbe- sondere Wasser, Methanol, Acetonitril und Essigester an.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der er- findungsgemäßen Benzylätherderivate von Pentiten.

30

35

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 0081

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

-19-

5 BEISPIEL 1

5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-xylyl

277,0 g (0,708 Mol) 5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2:3,4-bis-  
O-isopropyliden-xylyl werden vorgelegt und unter Rühren  
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 Rühren 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 5-0-(2,6-Dichlor-  
benzyl)-xylyl

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

5 BEISPIEL 23-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  
 10 (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 dreistündi-  
 gem Rühren bei Raumtemperatur wird noch eine Stunde unter  
 15 Rückfluß erwärmt. Anschließend wird mit 150 ml Wasser ver-  
 dünnt und zweimal mit je 150 ml Essigester extrahiert.  
 Die mit Wasser gewaschenen, über Magnesiumsulfat getrock-  
 neten und filtrierten Extrakte werden eingeengt. Das zu-  
 rückbleibende Öl wird am Kugelrohr destilliert (Badtempe-  
 20 ratur 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

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  
150 ml Toluol versetzt und wiederum unter Vakuum eingeengt.  
15 Das zurückbleibende Öl wird portionsweise mit 300 ml Essig-  
ester aufgenommen. Die mit Wasser gewaschenen, über Magne-  
siumsulfat 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<sub>f</sub>-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-  
mäßigen Verbindungen herstellen.

35

40

-22-

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	7	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-L-arabit	Fp.: 122-24°C
	8	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-D-arabit	Fp.: 124-26°C
	9	3-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-adonit	Fp.: 116-17°C
	10	5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-xylit	Fp.: 132-33°C
	11	5-O-benzyl-xylit	Fp.: 47-50°C
15	12	5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra- 0-acetyl-xylit	$n_D^{20}$ : 1,4876
	13	5-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra- 0-acetyl-xylit	Fp.: 106-07°C
	14	3-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-adonit	Fp.: 132-34°C
	15	5-O-(4-Chlorbenzyl)-xylit	Fp.: 109-09,5°C
20	16	5-O-(4-Brombenzyl)-xylit	Fp.: 110-12°C
	17	5-O-(3,4-Dichlorbenzyl)-xylit	Fp.: 122-23°C
	18	5-O-(3-Methylbenzyl)-xylit	Fp.: 54-56°C
	19	5-O-(4-Methylbenzyl)-xylit	Fp.: 98-99°C
	20	5-O-(3,4-Dimethylbenzyl)-xylit	Fp.: 72-74°C
25	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	25	5-O-(3-Fluorbenzyl)-xylit	Fp.: 72-74,5°C
	26	5-O-(4-Fluorbenzyl)-xylit	Fp.: 76-78°C
	27	1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-D-arabit	Fp.: 156-57°C
	28	5-O-(2-Fluorbenzyl)-xylit	$n_D^{20}$ : 1,5243
35	29	5-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra- 0-methyl-xylit	$n_D^{20}$ : 1,5186
	30	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra- 0-methyl-L-arabit	$n_D^{20}$ : 1,5201
	31	5-O-(2,4-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra- 0-methyl-xylit	$n_D^{20}$ : 1,5177
	32	1-O-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra- 0-methyl-D-arabit	$n_D^{20}$ : 1,5205

40

-23-



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 5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2:3,4-bis-0-isopropyliden-xylyl  
116.13 g (0,5 Mol) 1,2:3,4-Bis-0-isopropyliden-xylyl 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  
20 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  
25 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  
Kp 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 415-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2:3,4-bis-O-isopropyliden-xylyl

Eine Lösung von 23,2 g (0,1 Mol) 1,2:3,4-Bis-O-isopropyliden-xylyl in 100 ml Toluol wird langsam unter Rühren 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

$n_D^{20}$ : 1,5516

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

10 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.

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

In der Tabelle ist die Steigerung des Chlorophyll a-Gehalts gegenüber der Kontrolle festgehalten.

20 Außerdem wurde bei den Pflanzen der Hülsen- und Blütenbesatz bestimmt und in % der Kontrolle errechnet. Die Tabelle enthält diese Werte.

25 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

30	Erfindungsgemäße Verbindungen	Chlorophyll- gehaltssteigerung in %	Hülsen-und Blütenansatz in % der Kontrolle
	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-Dichlorbenzylloxymethyl-tetrahydrofuran *	60,9	90

40 \* Phytotoxizität in Form von Ätزشäden

-28-

5 BEISPIEL 54

Wuchsregulatorische Effekte an Soja und Buschbohne nach  
Beizung

10 Buschbohnen und Sojabohnen wurden mit pulvrigen Aufbereitu-  
gen der Wirkstoffe bei Aufwandmengen von 10, 50 und 100 g  
Wirkstoff je 100 kg Saatgut gebeizt.

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

10 = wie unbehandelte Kontrolle

5 = gestaucht, dunkelgrün, verzweigt

1 = sehr stark gestaucht, intensiv dunkelgrün, stark ver-  
zweigt

20 Wie die Befunde zeigen sind die erfindungsgemäßen Substan-  
zen in der gewünschten Wirkweise stärker aktiv als die Ver-  
gleichsmittel.

Tabelle

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

40

-29-

5	Vergleichsmittel	Wirkstoffmenge g/100 kg Saat- gut	Boniturnote	
			Busch- bohne	Soja- bohne
10	2-Benzylloxymethyl-tetrahydrofuran (gemäß DE-OS 27 24 677)	10	10	9
		50	10	9
		100	10	8
15	2,3:4,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -L- xylohexulofuranuronsäure - Natriumsalz	10	10	8
		50	10	8
		100	10	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.
- 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
	5-0-(2-Chlorbenzyl)-xylit	28	142
25	5-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-acetyl-xylit	59	219
	5-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-1,2,3,4-tetra-0-acetyl-xylit	44	173
	1-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-2,3,4,5-tetra-0-acetyl-D-arabit	59	215
30	3-0-(2,4,6-Tribrombenzyl)-adonit	49	188
	5-0-(4-Chlorbenzyl)-xylit	44	165
	5-0-(4-Brombenzyl)-xylit	49	185
	5-0-(3,4-Dichlorbenzyl)-xylit	0	115
	5-0-(3-Methylbenzyl)-xylit	28	108
35	5-0-(4-Methylbenzyl)-xylit	33	204
	5-0-(3,4-Dimethylbenzyl)-xylit	33	204
	5-0-(3-Chlorbenzyl)-xylit	38	135
	5-0-(4-Cyanbenzyl)-xylit	28	150
40	3-0-(2,6-Dichlorbenzyl)-1,2,4,5-tetra-0-acetyl-adonit	59	204

-31-



5	Erfindungsgemäße Verbindungen	Wuchshem- mung in %	Hülsen-und Blüten- ansatz in % der Kontrolle
	5-O-(3-Trifluormethylbenzyl)- xylyl	23	80
	5-O-(3-Fluorbenzyl)-xylyl	33	204
10	1-O-(2,4,6-Tribrombenzyl)-D-arabit	33	188
	5-O-(2-Fluorbenzyl)-xylyl	28	92
	<u>Vergleichsmittel</u>		
	2-Benzylloxymethyl-tetrahydrofuran	28	135
15	(gemäß DE-OS 27 24 677)		
	Trijodbenzoesäure	69	73

20

25

30

35

40

Formular-Nr.: 1490-3

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 01  
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

-32-