

Ausschliessungspatent

ISSN 0433-6461

(11) 0152 899

Erteilt gemäss § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum PatentgesetzInt.Cl.<sup>3</sup>

3(51) A 01 N 39/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) AP A 01 N/ 221 273  
31) 4838/79; 2330/80(22) 21.05.80  
(32) 23.05.79; 25.03.80(44) 16.12.81  
(33) CH; CH

71) F. HOFFMANN- LA ROCHE &amp; CO.; CH;

72) SUCHY, MILOS, DR.; CS;

73) F. HOFFMANN- LA ROCHE &amp; CO.; CH;

74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

[54] HERBIZIDES MITTEL

[57] Die Erfindung betrifft herbicide Mittel, die als Wirkstoff mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel, worin R<sup>1</sup> Halogen oder Trifluormethyl, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Halogen, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-6</sub>-Alkyl und R<sup>4</sup> Aryl, gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiert mit Halogen C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Nitro oder Cyan; oder Aryl-C<sub>1-3</sub>-Alkyl, gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiert mit Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Nitro oder Cyan, wobei die Substituenten im di- und tri-substituierten Aryl- und Arylalkylrest gleich oder verschieden sein können, bedeuten, sowie inertes Trägermaterial enthalten, Verfahren zur Herstellung der Wirkstoffe der Formel I, die Herstellung der herbiciden Mittel durch Vermischen der Bestandteile sowie die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Unkrautern. -Formel-

2 2 1 2 7 3 - 1 -

Berlin, den 13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 443 / 11

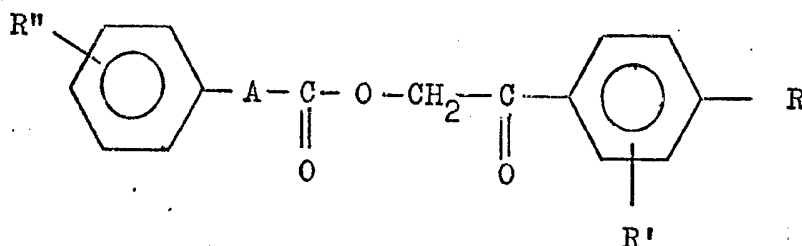
Herbizides Mittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein herbizides Mittel mit einem Gehalt an neuen substituierten Phenoxyalkancarbonsäureestern für die Unkrautbekämpfung in der Landwirtschaft.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der französischen Patentschrift Nr. 2 094 498 (Offenlegungstag 4. 2. 72) sind Verbindungen der Formel



worin R'' u. a. Aryloxy, A eine direkte Bindung oder eine zweiwertige gesättigte oder äthylenische Gruppe, R u. a. Alkyl und R' Halogen bedeuten,

als therapeutische Mittel bekannt geworden.

Aus der belgischen Patentschrift Nr. 853 926 (Offenlegungstag 25. 10. 77) sind Verbindungen der Formel

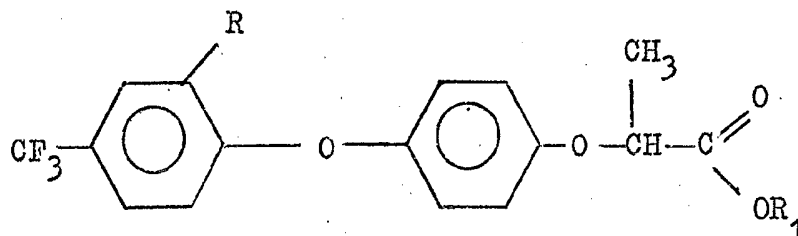
2 2 1 2 7 3

2  
-1a-

13.10.1980.

AP A 01 N/221 273

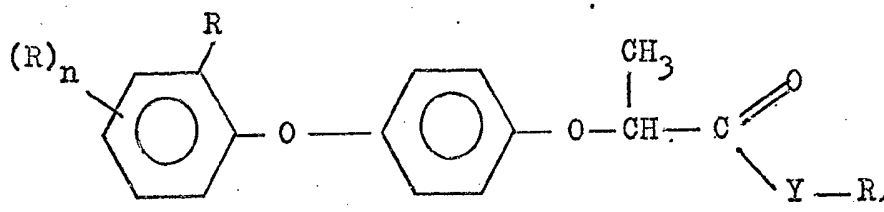
57 433 / 11



worin R Wasserstoff oder Halogen und  $R_1$  u. a. mit aliphatischem  $C_{1-4}$ -Acyl substituiertes  $C_{1-12}$ -Alkyl oder eine Gruppe  $-C_{1-12}$ -Alkylen-O-CO-- gegebenenfalls substituiertes Phenyl,

als Herbizide bekannt geworden.

Aus der DOS 2 623 558 (Offenlegungstag 15. 12. 77) sind Verbindungen der Formel



worin R u. a. Halogen, n 1 oder 2, Y u. a. Sauerstoff,  $R_1$  u. a. eine Gruppe  $-R'_1$ -CO- $R_9$ ,  $R'_1$   $C_{1-12}$ -Alkylen und  $R_9$   $C_{1-4}$ -Alkyl bedeuten,

als Herbizide bekannt geworden.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen mit herbiziden Eigenschaften, eines Verfahrens zu deren

221273

3  
-1b-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

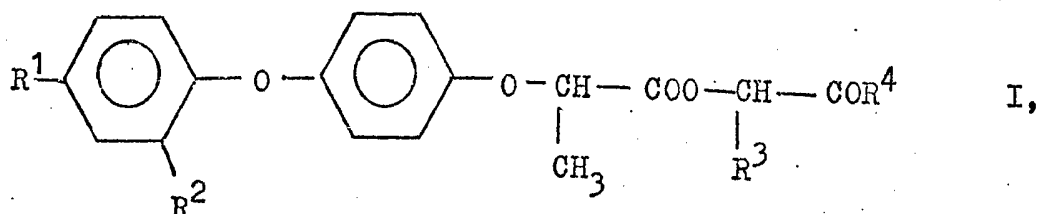
57 433 / 11

Herstellung und herbizider Mittel, die solche Verbindungen enthalten sowie die Verwendung solcher Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Unkräutern in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue substituierte Phenoxyalkancarbonsäureester herzustellen und solche Verbindungen enthaltende herbizide Mittel bereitzustellen.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel enthalten als Wirkstoff Verbindungen der allgemeinen Formel



worin  $\text{R}^1$  Halogen oder Trifluormethyl,  
 $\text{R}^2$  Wasserstoff oder Halogen,  
 $\text{R}^3$  Wasserstoff oder  $\text{C}_{1-6}$ -Alkyl  
 und  $\text{R}^4$  Aryl, gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiert mit Halogen,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, Hydroxy, Nitro oder Cyan; oder Aryl- $\text{C}_{1-3}$ -Alkyl, gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder tri-substituiert mit Halogen,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, Hydroxy, Nitro oder Cyan, wobei die Substituenten im di- und tri-substituierten Aryl- und Arylalkylrest gleich oder verschieden sein können bedeuten.

Wenn  $R^1$  oder ein Substituent im Rest  $R^4$  Halogen bedeutet, so ist dieses Halogen vorzugsweise ein Chloratom oder Bromatom.  $R^2$  in der Bedeutung Halogen ist vorzugsweise ein Chloratom.

5

Unter dem Ausdruck "Aryl" ist vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl zu verstehen.

Die Ausdrücke "Alkyl" und "Alkoxy" umfassen sowohl geradkettige als auch verzweigte Alkyl- bzw. Alkoxyreste. Der  $C_{1-3}$ -Alkyl-Teil des Aryl- $C_{1-3}$ -Alkylrestes kann ebenfalls geradkettig oder verzweigt sein.

Ein bezüglich des Restes  $R^1$  besonders bevorzugtes Halogenatom ist das Chloratom. Bedeutet  $R^1$  Trifluormethyl bzw. Halogen, insbesondere Chlor, so ist  $R^2$  vorzugsweise Wasserstoff bzw. Halogen. Besonders bevorzugt ist der 4-Trifluormethylphenoxyrest, d.h.  $R^1$  ist Trifluormethyl und  $R^2$  ist Wasserstoff.

20

Wenn  $R^3$  Alkyl bedeutet, so ist dies vorzugsweise Methyl oder Äthyl.

$R^4$  in der Bedeutung gegebenenfalls substituiertes Aryl bedeutet vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl. Aus der Gruppe der Substituenten für gegebenenfalls substituiertes Aryl und Arylalkyl sind Halogen, Alkyl, Alkoxy und Nitro besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Substituenten sind Chlor, Methoxy und Nitro.

30

$R^4$  in der Bedeutung gegebenenfalls substituiertes Arylalkyl ist vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Benzyl.

35

Im allgemeinen bedeutet  $R^4$  vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Aryl.

2 2 1 2 7 3

5  
-3-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

Die obige Formel I umfaßt nicht nur racemische Verbindungen, sondern auch optische Isomeren, da mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom im Molekül vorhanden ist. Die Formel I soll die Racemate und die einzelnen optischen Isomeren umfassen.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:

o-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat,  
o-Methoxyphenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat,  
m-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat,  
p-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat und  
p-Chlorphenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat.

Die erfindungsgemäßen Mittel haben besonders vorteilhafte herbizide Eigenschaften, wenn sie eine wirksame Menge einer Verbindung, ausgewählt unter:

Phenacyl 2-[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat,  
p-Bromphenacyl 2-[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat,  
 $\alpha$ -Methylphenacyl 2-[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat,  
 $\alpha$ -Methylphenacyl 2-[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]-propionat,  
o-Chlorphenacyl 2-[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]-propionat,  
o-Methylphenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat,

2 2 1 2 7 3

<sup>6</sup>  
-3a-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

o-Chlorphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy $\text{]propionat,}$   
2,4-Dichlorphenacyl D-2- $\text{[p-}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]}$ -  
propionat,  
Phenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]}$ -  
propionat,  
p-tert.-Butylphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy $\text{]propionat,}$   
p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methylphenacyl D-2- $\text{[p-}\alpha,\alpha,\alpha\text{-tri-fluor-p-}$   
tolyloxy)phenoxy $\text{]propionat,}$   
p-Methoxyphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy $\text{]propionat,}$   
m-Methoxyphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy $\text{]propionat,}$   
p-Methylphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]}$ -  
propionat,  
 $\alpha$ -Methylphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy $\text{]propionat,}$   
 $\alpha$ -Aethylphenacyl D-2- $\text{[p-}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]}$ -  
propionat,  
 $\alpha$ -Methyl-p-methoxyphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy $\text{]propionat und}$   
 $\alpha$ -Methyl-2-hydroxy-5-bromphenacyl D-2- $\text{[p-}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-}$   
tolyloxy)phenoxy $\text{]propionat}$   
sowie inertes Trägermaterial  
oder  
wenn sie eine wirksame Menge einer Verbindung, ausgewählt  
unter:

m-Nitrophenacyl D-2- $\text{[p-(p-bromphenoxy)phenoxy]propionat,}$

2 2 1 2 7 3

7  
-3b-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

2-Naphthoyl D-2- $\sqrt{p-(\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy})\text{-phenoxyl}}$ propionat,

m-Nitrophenacyl D-2- $\sqrt{p-(2,4\text{-dichlorphenoxyl})\text{-phenoxyl}}$ propionat,

$\alpha$ -Methylphenacyl D-2- $\sqrt{p-(p\text{-chlorphenoxyl})\text{-phenoxyl}}$ propionat,

o-Chlorphenacyl D-2- $\sqrt{p-(p\text{-chlorphenoxyl})\text{-phenoxyl}}$ propionat  
und

p-Cyanphenacyl D-2- $\sqrt{p-(\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy})\text{-phenoxyl}}$ propionat

sowie inertes Trägermaterial enthalten.

2 2 1 2 7 3

8  
-3e-

13.10.1980

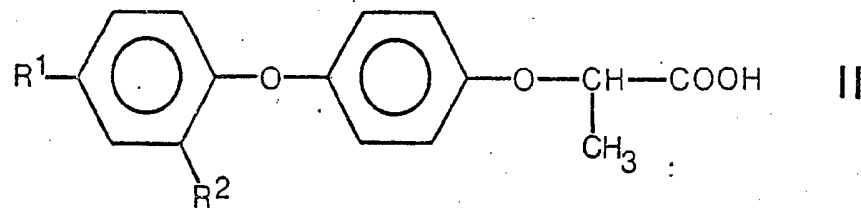
AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, Verbindungen der Formel I als (Vorauslauf- und Nachauflauf-)herbizide Mittel, (Vorauslauf- und Nachauflauf-)herbizide Mittel, die mindestens eine Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten sowie die Verwendung solcher herbizider Mittel.

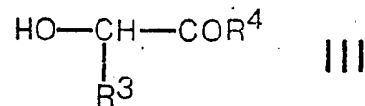
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine Säure oder ein reaktionsfähiges Derivat dieser Säure der Formel



worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

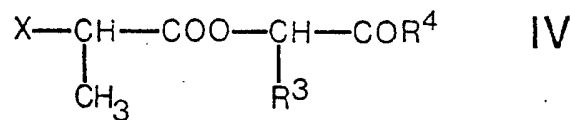
10. mit einem Alkohol oder einem reaktionsfähigen Derivat dieses Alkohols der Formel



worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

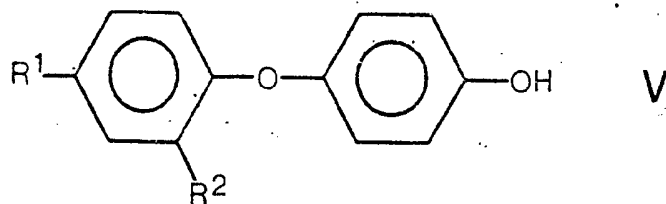
umsetzt, oder

- 20 b) eine Verbindung der Formel



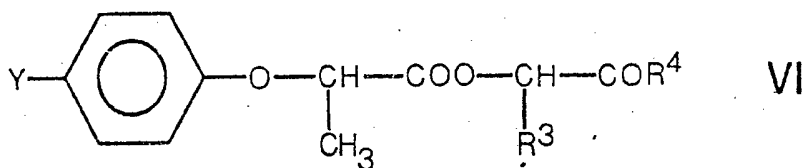
worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und X Chlor, Brom, Jod, Mesyloxy oder Tosyloxy bedeutet,

- 30 mit einer Verbindung der Formel

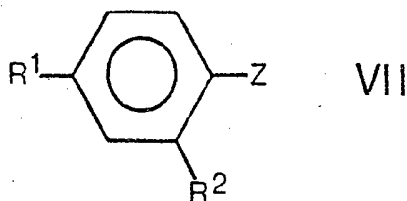


worin  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, oder einem Alkalimetallsalz davon, zweckmässigerweise in Gegenwart einer Base, umgesetzt, oder

5 c) eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



20

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, und eines von Y und Z Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, bedeutet, während das andere Hydroxy bedeutet,

25 zweckmässigerweise in Gegenwart einer Base, umgesetzt.

Unter dem Ausdruck "reaktionsfähiges Derivat" einer Säure der Formel II ist insbesondere ein Säurehalogenid, z.B. das Säurechlorid, das Säureanhydrid oder ein Alkalimetallsalz, z.B. das Natriumsalz, zu verstehen. Unter dem Ausdruck "reaktionsfähiges Derivat" eines Alkohols der Formel III ist insbesondere ein Halogenid, z.B. das Chlorid oder Bromid des Alkohols, zu verstehen. In keinem Fall wird jedoch ein Halogenidderivat des Alkohols mit einem Säurechloridderivat der Säure der Formel II umgesetzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man eine Säure der Formel II, insbesondere

30  
35

in der Alkalimetallsalzform, mit einem Halogenid, insbesondere dem Bromid, des Alkohols der Formel III umgesetzt.

Die Umsetzungsbedingungen sind aus analogen Reaktionen bekannt. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, die Umsetzung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie z. B. Aceton, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid, und bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, z. B. bis zur Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, durchzuführen. Bei Verwendung eines Säurehalogenids als reaktionsfähigen Derivats der Säure der Formel II oder eines Halogenids als reaktionsfähigen Derivats des Alkohols der Formel III wird die Umsetzung vorzugsweise in Gegenwart eines Säureacceptors durchgeführt. Als geeignete Säureacceptoren kommen anorganische Basen, z. B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate und -bicarbonate, sowie organische Basen, z. B. tertiäre Amine, insbesondere Triäthylamin oder Pyridin, in Frage.

Bei der Verfahrensvariante b) wird die Umsetzung zweckmäßigerweise in basischem Medium durchgeführt. Es kommen insbesondere anorganische Basen, wie Natrium- und Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat und Natriumhydrid in Frage. Organische Basen, wie tertiäre Amine, z. B. Triäthylamin und Pyridin, können jedoch auch benutzt werden. In vielen Fällen ist es zweckmäßig, die Umsetzung in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie z. B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, durchzuführen. Die zweckmäßigen Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Verfahrensvariante c) kann unter den Reaktionsbedingungen der Ullmann-Diaryläthersynthese (siehe z. B. DE-OS 2 531 643) durchgeführt werden, indem man pulverförmiges Kupfer als Katalysator und einen Säureacceptor,

z.B. Kaliumhydroxid, verwendet. Die Reaktion wird zweckmässigerweise in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie z.B. Dimethylsulfoxid, und bei erhöhter Temperatur, z.B. bei der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, 5 durchgeführt.

In jedem Fall kann das erhaltene Produkt nach an sich bekannten Methoden isoliert und gereinigt werden.

10 Erwünschtenfalls können die racemischen Verbindungen unter Verwendung bekannter Verfahren in rechtsdrehende (D-) und linksdrehende (L-) Isomeren getrennt werden, wie z.B. in Industrial and Engineering Chemistry 60(8) 12-28 beschrieben. Die Isomeren können auch durch Syn- 15 these aus entsprechenden optisch aktiven Ausgangsmaterialien hergestellt werden.

Die Ausgangsmaterialien der Formeln II bis VII sind zum Teil bekannt und können nach bekannten bzw. analogen 20 Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I besitzen herbicide Eigenschaften und eignen sich daher als aktive Bestandteile in (Vorauf- und Nachauf-) 25 herbiciden Mitteln. Die vorliegende Erfindung betrifft auch solche herbicide Mittel, die als aktiven Bestandteil mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten. Zweckmässigerweise enthält ein erfindungsgemässes (Vorauf- und Nachauf-)herbicides Mittel zumindest ei- 30 nes der folgenden inerten Materialien: festen Trägerstoff, Netzmittel, Verdünnungsmittel und Lösungsmittel.

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich besonders zur Bekämpfung von Unkräutern, insbesondere von 35 Ackerfuchsschwanz (*Alopecurus myosuroides*) und Hirsearten wie beispielsweise Hühnerhirse (*Echinochloa crus-galli*), grosse Borstenhirse (*Setaria faberii*) und haarartige Hirse

(*Panicum capillare*) in Getreide, vorzugsweise Weizen und Reis, sowie in Baumwolle-, Soja-, Zuckerrüben- und Gemüse-  
müsekulturen.

5 Zur Verwendung gelangt im allgemeinen eine Konzen-  
tration von 0,1 bis 6 kg der Verbindung bzw. Verbindungen  
der Formel I/ha, vorzugsweise 0,6 bis 2,0 kg/ha. Dies  
genügt, um den gewünschten herbiciden Effekt zu erzielen.  
Da die D-Isomeren der Verbindungen der Formel I bedeu-  
10 tend wirksamer zu sein scheinen als die L-Isomeren, sind  
die entsprechenden Anwendungskonzentrationen für die D-  
Isomeren etwa die Hälfte der obigen Konzentrationen, die  
sich auf racemische Mischungen der Verbindungen der For-  
mel I beziehen.

15

Die Verbindungen der Formel I sind im allgemeinen  
wasserunlöslich und können nach irgendeiner der für un-  
lösliche Verbindungen üblichen Methoden konfektioniert  
werden.

20

Wenn gewünscht, können die Verbindungen der Formel  
I in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel,  
wie beispielsweise einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff,  
gelöst werden, das zweckmässigerweise gelöste Emulgatoren  
25 enthält, so dass es bei Zugabe zu Wasser als selbstemul-  
gierbares Öl wirkt.

Die Verbindungen der Formel I können auch mit einem  
Netzmittel mit oder ohne inertes Verdünnungsmittel zur  
30 Bildung eines netzbaren Pulvers vermischt werden, welches  
in Wasser löslich oder dispergierbar ist, oder sie können  
mit dem inerten Verdünnungsmittel zur Bildung eines festen  
oder pulverförmigen Produktes vermischt werden.

35

Inerte Verdünnungsmittel, mit welchen die Verbin-  
dungen der Formel I verarbeitet werden können, sind feste  
inerte Medien, einschliesslich pulverförmige oder fein-

verteilte Feststoffe, wie beispielsweise Tone, Sande, Talk, Glimmer und Düngemittel, wobei solche Produkte entweder staubförmig oder als Materialien mit grösserer Teilchengrösse vorliegen können.

5

Die Netzmittel können anionische Verbindungen, wie beispielsweise Seifen, Fettsulfatester, die Dodecylnatriumsulfat, Octadecylnatriumsulfat und Cetyl-natriumsulfat, fettaromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate oder Butylnaphthalinsulfonate, komplexere Fettsulfonate, wie die Amidkondensationsprodukte von Oelsäure und N-Methyltaurin oder das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat sein.

15

Die Netzmittel können auch nichtionische Netzmittel, wie beispielsweise Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Fettalkoholen oder fettsubstituierten Phenolen mit Aethylenoxyd, oder Fettsäureester und -äther von Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen oder die Produkte, die aus letzteren durch Kondensation mit Aethylenoxyd erhalten werden, oder die Produkte, die als Blockcopolymere von Aethylenoxyd und Propylenoxyd bekannt sind, sein. Die Netzmittel können auch kationische Mittel, wie beispielsweise Cetyltrimethylammoniumbromid und dgl., sein.

25

Die erfindungsgemässen herbiciden Mittel können auch in Form von Aerosolen vorliegen, wobei zweckmässigerweise zusätzlich zum Treibgas, welches geeigneterweise ein polyhalogeniertes Alkan, z.B. Dichlordifluormethan, ist, ein Co-Solvens und ein Netzmittel verwendet wird.

30

Die erfindungsgemässen herbiciden Mittel können zusätzlich zu den Verbindungen der Formel I Synergisten und andere Wirkstoffe, z.B. Insekticide, Akaricide, Baktericide, anderweitige Herbicide, Fungicide, Pflanzenwachstumsregulatoren, und Düngemittel, enthalten. Solche Kombinationsmittel eignen sich zur Verstärkung der Akti-

35

vität bzw. zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums. Beispiele solcher bekannter Wirkstoffe (Herbicide) sind die folgenden:

- |    |              |                                                                             |
|----|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 5  | naptolam     | = 2-[(1-Naphthylamino)carbonyl]benzoesäure                                  |
|    | dinoseb      | = 2-(1-Methylpropyl)-4,6-dinitrophenol                                      |
|    | 2,4-DB       | = 4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure                                         |
|    | linuron      | = N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methoxy-N-methylharnstoff                        |
| 10 | chloroxuron  | = N'-[4-(4-Chlorphenoxy)phenyl]-N,N-dimethylharnstoff                       |
|    | bifenox      | = Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat                              |
|    | glyphosate   | = N-(Phosphonomethyl)glycin                                                 |
|    | acifluorfen  | = Natrium-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-2-nitrobenzoat                |
| 15 |              |                                                                             |
|    | dalapon      | = 2,2-Dichlorpropancarbonsäure                                              |
|    | barban       | = 4-Chlor-2-butinyl-3-chlorphenylcarbamat                                   |
|    | bentazone    | = 3-(1-Methyläthyl)-(1H)-2,1,3-benzothiadiazinon-2,2-dioxid                 |
| 20 | diquat       | = 6,7-Dihydropyrido[1,2-a: 2',1'-c]pyrazidiniumdibromid, und analoge Salze  |
|    | paraquat     | = 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumdichlorid, und analoge Salze               |
|    | chlorpropham | = 1-Methyläthyl-3-chlorphenylcarbamat                                       |
|    | MSMA         | = Mononatrium-methanarsonat                                                 |
| 25 | DSMA         | = Dinatrium-methanarsonat                                                   |
|    | DCPA         | = Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlor-1,4-benzoldicarboxylat                        |
|    | fluometuron  | = N,N-Dimethyl-N'-[3-(trifluormethyl)phenyl]-harnstoff                      |
| 30 | diuron       | = N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff                              |
|    | prometryne   | = N,N'-bis[1-Methyläthyl]-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin           |
|    | cyanazine    | = 2-[(4-Chlor-6-(äthylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-2-methylpropannitril |
| 35 | methazole    | = 2-(3,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3,5-dion               |

|    |              |                                                                                                                             |
|----|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | phenisopham  | = Isopropyl-N-3-(N-äthyl-N-phenylcarbamoyloxy)-phenylcarbamat                                                               |
|    | phenmedipham | = 3-[(Methoxycarbonyl)amino]phenyl (3-methylphenyl) carbamat                                                                |
| 5  | alloxydim    | = 2-(1-Allyloxyaminobutyliden)-5,5-dimethyl-4-methoxycarbonyl-cyclohexan-1,3-dion                                           |
|    | NP 55        | = 2-[(1-Aethoxyimino)butyl]-5-[(2-äthylthio)-propyl]-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on                                            |
|    | KK 80        | = Aethyl-4-[4-(4-(trifluormethyl)phenoxy)-phenoxy]-2-pentenoat                                                              |
| 10 | PP 009       | = Methyl-2,4-(4-trifluormethylpyridin-2-yloxy)phenoxypropionat                                                              |
|    | pyrifenop    | = Natrium-2-[4-(3,5-dichlorpyridin-2-yloxy)-propionat                                                                       |
| 15 | isouron      | = 1-(5-tert-Butylisoazol-3-yl)-3,3-dimethylharnstoff<br>N-[4-(para-Methylphenyläthoxy)phenyl]-N'-methyl-N'-methoxyharnstoff |
|    | difenzoquat  | = 1,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-1H-pyrazolium-methylsulfat, und analoge Salze                                                   |
| 20 | diclofop     | = Methyl-2-[4-(2,4-dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionat                                                                       |
|    | flamprop     | = 1-Methyläthyl-DL-N-benzoyl-N-(3-chlor-4-fluorphenyl)alanin                                                                |
| 25 | benzoylprop  | = 1-Aethyl-DL-N-benzoyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-alanin                                                                        |
|    | terbutryne   | = N-(1,1-Dimethyläthyl)-N'-äthyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin                                                    |
|    | dicamba      | = 3,6-Dichlor-2-methoxybenzoesäure                                                                                          |
| 30 | bromoxynil   | = 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril                                                                                           |
|    | MCPA         | = 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure                                                                                         |
|    | MCPP         | = 4-Chlor-2-methylphenoxypropionsäure                                                                                       |
|    | picloram     | = 4-Amino-3,5,6-trichlorpyridin-2-carbonsäure                                                                               |
|    | propanil     | = N-(3,4-Dichlorphenyl)-propansäureamid                                                                                     |
| 35 | molinate     | = S-Aethylhexahydro-1H-azepin-1-carbothioat                                                                                 |
|    | bifenox      | = Methyl 5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat                                                                              |
|    | thiobencarb  | = S-[(4-Chlorphenyl)methyl]diäthylcarbamothioat                                                                             |

|    |              |                                                                                            |
|----|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | oxadiazon    | = 3-[2,4-Dichlor-5-(1-methyläthoxy)-phenyl]-5-(1,1-dimethyläthyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-on |
| 5  | butachlor    | = N-(Butoxymethyl)-2-chlor-N-(2,6-diäthylphenyl)acetamid                                   |
|    | asulam       | = Methyl [(4-aminophenyl)sulfonyl]carbamat                                                 |
|    | propyzamide  | = 3,5-Dichlor-N-(1,1-dimethylpropinyl)-benzamid                                            |
| 10 | carbetamide  | = N-Aethyl-2-[(phenylamino)carbonyl]oxypropionsäureamid                                    |
|    | simazine     | = 6-Chlor-N,N'-diäthyl-1,3,5-triazin-2,4-diamin                                            |
|    | simetryne    | = N,N'-Diäthyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazin-2,4-diamin                                     |
| 15 | bromacil     | = 5-Brom-6-methyl-3-(1-methylpropyl)-2,4(1H,3H)-pyrimidindion                              |
|    | dichlobenil  | = 2,6-Dichlorbenzonitril                                                                   |
|    | ATA          | = 1H-1,2,4-Triazol-3-amin                                                                  |
|    | chloridazon  | = 5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon                                               |
| 20 | lenacil      | = 3-Cyclohexyl-6,7-dihydro-1H-cyclopentapyrimidin-2,4(3H,5H)-dion                          |
|    | metamitron   | = 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on                                         |
|    | metribuzin   | = 4-Amino-6-(1,1-dimethyläthyl)-3-(methylthio)-1,2,4-triazin-5(4H)-on                      |
| 25 | isoproturon  | = N,N-Dimethyl-N'-[4-(1-methyläthyl)phenyl]-harnstoff                                      |
|    | bromofenoxim | = 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzaldehyd-O-(2,4-dinitrophenyl)oxim                                |
| 30 | ethofumesate | = (+)-2-Aethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl-methansulfonat                     |
|    | benazolin    | = 4-Chlor-2-oxo-3(2H)-benzothiazolesäure                                                   |
|    | dimefuron    | = 3-[2-Chlor-4-(3,3-dimethylureido)phenyl]-5-(1,1-dimethyläthyl)-1,3,4-oxadiazol-2-(3H)-on |
| 35 | flurenol     | = 9-Hydroxy-9H-fluoren-9-carbonsäure                                                       |

221273

18  
~~13~~

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

In ihren verschiedenen Anwendungsgebieten können die erfindungsgemäßen Verbindungen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können in einer Form vorliegen, die sich für die Lagerung und den Transport eignet. Solche Formen können z. B. 2 bis 90 Gewichtsprozent an einem oder mehreren Wirkstoffen der Formel I enthalten. Diese Formen können dann mit gleichen oder verschiedenen Trägermaterialien bis zu Konzentrationen verdünnt werden, die sich für den praktischen Gebrauch eignen. In gebrauchsfertigen Mitteln, je nach deren Art, können im allgemeinen Wirkstoffkonzentrationen von 0,1 bis 60 Gewichtsprozent vorliegen. Die Wirkstoffkonzentration kann jedoch auch kleiner oder größer sein und wird in der Regel vom Verbraucher bestimmt.

#### Ausführungsbeispiel

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung illustrieren.

Beispiel 1

Eine Lösung von 10 g 2-[p-(p-Chlorphenoxy)phenoxy]-propionsäure und 7,2 g Phenacylbromid in 100 ml Aceton wird mit 9,4 g Kaliumcarbonat 6 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren von anorganischen Salzen wird das Filtrat zur Trockne eingedampft, der gebildete Ester in Methylenchlorid aufgenommen und nach mehrfachem Ausschütteln der Lösung mit Wasser durch Abdampfen des organischen Lösungsmittels isoliert. Es wird durch Kristallisation aus Methanol gereinigt. Man erhält Phenacyl 2-[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat vom Schmelzpunkt 74-75°C.

Nach der im vorstehenden Beispiel angegebenen Vorschrift erhält man aus:

2-[p-(p-Chlorphenoxy)phenoxy]propionsäure und p-Bromphenacylbromid das p-Bromphenacyl 2-[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat; Fp: 98-100°C.

2-[p-(p-Chlorphenoxy)phenoxy]propionsäure und  $\alpha$ -Methylphenacylbromid das  $\alpha$ -Methylphenacyl 2-[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat; Fp: 100-103°C.

2-[p-(2,4-Dichlorphenoxy)phenoxy]propionsäure und  $\alpha$ -Methylphenacylbromid das  $\alpha$ -Methylphenacyl 2-[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]propionat;  $n_D^{20}$  1,5750.

2-[p-(2,4-Dichlorphenoxy)phenoxy]propionsäure und o-Chlorphenacylbromid das o-Chlorphenacyl 2-[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]propionat;  $n_D^{20}$  1,5902.

Beispiel 2

1,3 g einer 50%igen Suspension von Natriumhydrid in Mineralöl werden in einer Inertgasatmosphäre zweimal

mit je 5,0 ml Tetrahydrofuran gewaschen, dann in 15,0 ml Tetrahydrofuran eingetragen und tropfenweise mit einer Lösung von 10,0 g D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionsäure in 30,0 ml Dimethylformamid versetzt.

- 5 In das Gemisch werden anschliessend 7,5 g o-Nitrophenacylbromid in 20,0 ml Dimethylformamid eingetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, auf Eis gegossen und erschöpfend mit Aether extrahiert. Der Aetherextrakt wird mit Wasser gewaschen,  
10 über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Das zurückbleibende o-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat wird durch Adsorption an Kieselgel gereinigt werden.  $[\alpha]_D^{22} +35,5^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 2,1%).

15

Nach der im vorstehenden Beispiel angegebenen Vorschrift erhält man aus:

- D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
20 säure und m-Nitrophenacylbromid das m-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  $[\alpha]_D^{22} +35,6^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 1,2%).

- D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
25 säure und p-Nitrophenacylbromid das p-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat; Fp: 103-105°C.

- D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
30 säure und o-Methylphenacylbromid das o-Methylphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  $[\alpha]_D^{22} = +33,4^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 0,8%).

- D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
35 säure und o-Chlorphenacylbromid das o-Chlorphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  $[\alpha]_D^{22} = +36,0^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 1,6%).

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und 2,4-Dichlorphenacylbromid das 2,4-Dichlorphen-  
acyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propio-  
nat;  $[\alpha]_D^{22} = +35,9^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 1,4%).

5

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und Phenacylbromid das Phenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -tri-  
fluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat; Fp: 67-69°C.

10

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und p-Chlorphenacylbromid das p-Chlorphenacyl D-2-  
[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
 $[\alpha]_D^{22} = +36,8^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 1,2%).

15

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und p-tert.-Butylphenacylbromid das p-tert.-Butyl-  
phenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]pro-  
pionat;  $[\alpha]_D^{22} = +35,7^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 0,8%).

20

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methylphenacylbromid das p-  
tert.-Butyl- $\alpha$ -methylphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-  
tolyloxy)phenoxy]propionat;  $[\alpha]_D^{22} = +39,1^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ,  
c = 1,3%).

25

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und p-Methoxyphenacylbromid das p-Methoxyphenacyl  
D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
 $[\alpha]_D^{22} = +43,7^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 1,0%).

30

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und m-Methoxyphenacylbromid das m-Methoxyphenacyl  
D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
 $[\alpha]_D^{22} = +33,1^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ , c = 1,1%).

35

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und o-Methoxyphenacylbromid das o-Methoxyphenacyl

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +43,7° (in CHCl<sub>3</sub>, c = 1,1%).

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
5 säure und p-Methylphenacylbromid das p-Methylphenacyl  
D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +37,3° (in CHCl<sub>3</sub>, c = 1,4%).

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
10 säure und  $\alpha$ -Methylphenacylbromid das  $\alpha$ -Methylphenacyl  
D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
Fp: 88-91°C.

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
15 säure und  $\alpha$ -Aethylphenacylbromid das  $\alpha$ -Aethylphenacyl  
D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +37,9° (in CHCl<sub>3</sub>, c = 0,8%).

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
20 säure und  $\alpha$ -Methyl-p-methoxyphenacylbromid das  $\alpha$ -Methyl-  
p-methoxyphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]  
propionat; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +48,1° (in CHCl<sub>3</sub>, c = 0,95%).

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
25 säure und  $\alpha$ -Methyl-2-hydroxy-5-bromphenacylbromid das  
 $\alpha$ -Methyl-2-hydroxy-5-bromphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-  
p-tolyloxy)phenoxy]propionat; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +41,2° (in CHCl<sub>3</sub>,  
c = 1,4%).

30 D-2-[p-(p-Bromphenoxy)phenoxy]propionsäure und m-  
Nitrophenacylbromid das m-Nitrophenacyl D-2-[p-(p-brom-  
phenoxy)phenoxy]propionat; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +35,6° (1,0% in CHCl<sub>3</sub>).

D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
35 säure und  $\alpha$ -Brom-2-acetonaphthon das 2-Naphthoylmethyl  
D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
[ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +42,09° (0,6% in CHCl<sub>3</sub>).

D-2-[p-(2,4-Dichlorphenoxy)phenoxy]propionsäure und  
m-Nitrophenacylbromid das m-Nitrophenacyl D-2-[p-(2,4-  
dichlorphenoxy)phenoxy]propionat;  $[\alpha]_D^{22} = +34,4^\circ$  (1,0%  
5 in  $\text{CHCl}_3$ ).

D-2-[p-(p-Chlorphenoxy)phenoxy]propionsäure und  $\alpha$ -  
Methylphenacylbromid das  $\alpha$ -Methylphenacyl D-2-[p-(p-chlor-  
phenoxy)phenoxy]propionat;  $[\alpha]_D^{22} = +57,9^\circ$  (1,0% in  $\text{CHCl}_3$ ).  
10

D-2-[p-(p-Chlorphenoxy)phenoxy]propionsäure und o-  
Chlorphenacylbromid das o-Chlorphenacyl D-2-[p-(p-chlor-  
phenoxy)phenoxy]propionat;  $[\alpha]_D^{22} = +45,07^\circ$  (1,1% in  $\text{CHCl}_3$ ).  
15

D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -Trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propion-  
säure und p-Cyanphenacylbromid das p-Cyanphenacyl D-2-  
[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat;  
 $n_D^{20}$  1,5512.

20 Das Ausgangsmaterial  $\alpha$ -Methyl-2-hydroxy-5-bromphen-  
acylbromid kann wie folgt hergestellt werden:

Zu einer Lösung von 20 g 2-Hydroxypropiophenon in  
200 ml Dioxan werden tropfenweise 41,6 g Brom zugegeben.  
25 Bei Raumtemperatur wird während 12 Stunden nachgerührt.  
Aus dem Gemisch wird dann das Lösungsmittel entfernt.  
Das zurückbleibende  $\alpha$ -Methyl-2-hydroxy-5-bromphenacyl-  
bromid wird durch Kristallisation aus Aethanol gereinigt.  
Fp: 88-90°C.

30

### Beispiel 3

0,5 g einer 50%igen Suspension von Natriumhydrid  
in Mineralöl werden in einer Inertgasatmosphäre zweimal  
35 mit je 0,5 ml Tetrahydrofuran gewaschen, dann in 15,0 ml  
Tetrahydrofuran eingetragen und tropfenweise mit einer  
Lösung von 2,0 g p-(p-Chlorphenoxy)phenol in 8,0 ml Te-

trahydrofuran versetzt. In das Gemisch werden anschlies-  
send 2,5 g 2-Brompropionsäure-phenacylester in 8,0 ml  
Hexamethylphosphorsäuretriamid eingetropft. Das Reaktions-  
gemisch wird 2 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt,  
5 dann gekühlt, auf Eis gegossen und erschöpfend mit Ae-  
ther extrahiert. Der Aetherextrakt wird mit Wasser ge-  
waschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermin-  
dertem Druck eingedampft. Der zurückbleibende 2-[p-(p-  
Chlorphenoxy)phenoxy]propionsäure-phenacylester kann durch  
10 Adsorption an Kieselgel gereinigt werden; Fp: 74°C.

Das Ausgangsmaterial 2-Brompropionsäure-phenacyl-  
ester erhält man beim Einsatz von:

2-Brompropionsäurebromid und  $\alpha$ -Hydroxyacetophenon  
15 in Pyridin. Kp. 130-134°C/3,0 Torr.

#### Beispiel 4

Zur Herstellung eines emulgierbaren Konzentrates  
20 werden die nachstehend aufgeführten Bestandteile dieses  
Konzentrates miteinander vermischt:

p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methylphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -tri-  
fluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat (Wirkstoff; Verbin-  
25 dung der Formel I) 500 g/L

Emulgator bestehend aus 60 Gewichtsteilen eines Kon-  
densationsproduktes aus Ricinusöl und Äthylenoxid (1:25  
Mol.-Verhältnis), 20 Gewichtsteilen Calcium p-dodecyl-  
30 benzolsulfonat und 20 Gewichtsteilen eines Lösungsmittel-  
gemisches bestehend aus n-Butanol und C<sub>10</sub>-Alkylbenzolen  
125 g/L

Lösungsmittel bestehend aus C<sub>10</sub>-Alkylbenzolen auf  
35 1 Liter

In einem Kolben mit Rührwerk werden bei Raumtempe-

ratur ein Teil des Lösungsmittels vorgelegt und Wirkstoff und Emulgator zugegeben. Sobald Lösung eingetreten ist, wird mit mehr Lösungsmittel auf 1 Liter aufgefüllt. Das fertige emulgierbare Konzentrat ist eine klare, farblose bis mittelbraune, haltbare Lösung, die im Wasser spontan emulgiert. Die Emulsion stellt eine stabile, gebrauchsfertige Spritzbrühe dar.

In analoger Weise erhält man bei Einsatz von anderen Wirkstoffen der Formel I weitere emulgierbare Konzentrate und Spritzbrühen.

#### Beispiel 5

Der Wirkstoff der Formel I, beispielsweise p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methylphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat (Verbindung A in der nachstehenden Tabelle) wird so in Aceton gelöst, dass eine 2% Lösung an Wirkstoff entsteht. Kurz vor Versuchsbeginn wird mit Wasser, das 0,4 Gewichtsprozent eines Netzmittels, beispielsweise Nonoxynol, enthält, auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Diese Konzentration beträgt bei einem Sprühvolumen von 1000 l/ha 0,3-2,5 kg Wirkstoff/ha.

Die Testpflanzen (Ungräser und Nutzpflanzen), deren Wachstumsstadium gleich und geeignet für Versuchszwecke ist, werden im Gewächshaus mit dem formulierten Wirkstoff besprüht. Mittels Quecksilberdampflampen wird ein 16 Stunden Tag simuliert. 3 Wochen nach dem Besprühen werden die Pflanzen auf die eingetretene Wirkung untersucht, d.h. es werden die % Nekrose bestimmt, wobei 100% Nekrose einer vollständigen Zerstörung der Pflanze entspricht. Anhand der Ergebnisse wird in jedem Fall die Konzentration bestimmt, bei der das Unkraut  $\geq 80\%$  Nekrose und die Nutzpflanze  $\leq 20\%$  Nekrose gegenüber der Kontrolle zeigen. Diese Konzentrationen (kg Wirkstoff/ha) sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle

| Wirkstoff    | Ungräser |      |      |      | Nutzpflanze |      |        |
|--------------|----------|------|------|------|-------------|------|--------|
|              | Sor.     | Ech. | Set. | Dig. | Soja        | Reis | Weizen |
| Verbindung A | <0,3     | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >2,5        | 0,5  | 1,0    |
| Verbindung B | <0,3     | 0,3  | 0,3  | 0,3  | >1,5        | >1,5 | 1,0    |
| Verbindung C | <0,3     | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,5        | 0,5  | <0,3   |
| Verbindung D | 1,2      | <0,3 | 0,3  | 1,2  | >1,2        | 0,6  | >1,2   |
| Verbindung E | 1,2      | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,2        | 0,3  | >1,2   |
| Verbindung F | 0,6      | 0,3  | >1,2 | 1,2  | >1,2        | >1,2 | >1,2   |
| Verbindung G | >1,2     | <0,3 | 0,6  | >1,2 | >1,2        | 1,2  | >1,2   |
| Verbindung H | <0,3     | <0,3 | 0,6  | 0,6  | >1,2        | 0,6  | 0,3    |
| Verbindung I | >1,2     | <0,3 | 0,6  | >1,2 | >1,2        | 0,3  | >1,2   |
| Verbindung J | >1,2     | <0,3 | 0,6  | >1,2 | >1,2        | <0,3 | >1,2   |
| Verbindung K | <0,3     | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,2        | <0,3 | <0,3   |
| Verbindung L | <0,3     | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,2        | <0,3 | <0,3   |
| Verbindung M | 0,3      | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,2        | 0,3  | 0,3    |
| Verbindung N | <0,3     | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,2        | <0,3 | <0,3   |
| Verbindung O | <0,3     | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,2        | <0,3 | <0,3   |
| Verbindung P | <0,3     | <0,3 | <0,3 | <0,3 | >1,2        | <0,3 | <0,3   |
| Verbindung Q | -        | <0,3 | 0,6  | 0,3  | >1,2        | >1,2 | 0,3    |

In der vorstehenden Tabelle werden die folgenden Abkürzungen benützt:

Verbindung A = p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methylphenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]-propionat

Verbindung B = p-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat

- Verbindung C = m-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- Verbindung D =  $\alpha$ -Methylphenacyl 2-[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]propionat
- 5 Verbindung E = m-Nitrophenacyl D-2-[p-(p-bromphenoxy)-phenoxy]propionat
- Verbindung F = 2-Naphthoylmethyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- Verbindung G = m-Nitrophenacyl D-2-[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]propionat
- 10 Verbindung H = p-Cyanphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- Verbindung I = o-Chlorphenacyl 2-[p-(2,4-dichlorphenoxy)-phenoxy]propionat
- 15 Verbindung J = o-Chlorphenacyl D-2-[p-(p-chlorphenoxy)-phenoxy]propionat
- Verbindung K = p-Methoxyphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- Verbindung L = m-Methoxyphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- 20 Verbindung M = o-Methoxyphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- Verbindung N = p-Methylphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- 25 Verbindung O = o-Chlorphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- Verbindung P = p-Chlorphenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- Verbindung Q = o-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat
- 30

Sor. = *Sorghum halepense*

Ech. = *Echinochloa crus-galli*

Set. = *Setaria faberii*

35 Dig. = *Digitaria floridiana*



221273

29  
-24-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

4. Herbizides Mittel nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß  $R^3$  Wasserstoff, Methyl oder Aethyl bedeutet.
5. Herbizides Mittel nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß  $R^4$  gegebenenfalls substituier-tes Phenyl bedeutet.
6. Herbizides Mittel nach Punkt 5, gekennzeichnet dadurch, daß die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten gleich oder verschieden sein können und Halogen, Alkyl, Alkoxy oder Nitro bedeuten.
7. Herbizides Mittel nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Verbindung bzw. Verbindungen der Formel I optisch aktiv der D-Reihe ist bzw. sind.
8. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge einer Verbindung ausgewählt, unter:  
o-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat,  
o-Methoxyphenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat,  
m-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat,  
p-Nitrophenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat und  
p-Chlorphenacyl D-2-[p-( $\alpha, \alpha, \alpha$ -trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat  
sowie inertes Trägermaterial enthält.

221273

30  
-25-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

9. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge einer Verbindung, ausgewählt unter:

Phenacyl 2- $\text{[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat}$ ,  
p-Bromphenacyl 2- $\text{[p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat}$ ,  
 $\alpha$ -Methylphenacyl 2- $\text{[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat}$ ,  
 $\alpha$ -Methylphenacyl 2- $\text{[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]-propionat}$ ,  
o-Chlorphenacyl 2- $\text{[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]-propionat}$ ,  
o-Methylphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat}$ ,  
o-Chlorphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat}$ ,  
2,4-Dichlorphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat}$ ,  
Phenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]-propionat}$ ,  
p-tert.-Butylphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat}$ ,  
p-tert.-Butyl- $\alpha$ -methylphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat}$ ,  
p-Methoxyphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat}$ ,  
m-Methoxyphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat}$ ,  
p-Methylphenacyl D-2- $\text{[p-(\alpha, \alpha, \alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-phenoxy]propionat}$ ,

2 2 1 2 7 3

31  
-26-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

$\alpha$ -Methylphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy]propionat,

$\alpha$ -Aethylphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy]propionat,

$\alpha$ -Methyl-p-methoxyphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-}$   
tolyloxy)phenoxy]propionat und

$\alpha$ -Methyl-2-hydroxy-5-bromphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-tri-}$   
fluor-p-tolyloxy)phenoxy]propionat

sowie inertes Trägermaterial enthält.

10. Herbizides Mittel nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine wirksame Menge einer Verbindung, ausgewählt unter:

m-Nitrophenacyl D-2- $\text{[p-(p-bromphenoxy)phenoxy]propionat,}$   
2-Naphthoylmethyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy]propionat,

m-Nitrophenacyl D-2- $\text{[p-(2,4-dichlorphenoxy)phenoxy]-}$   
propionat,

$\alpha$ -Methylphenacyl D-2- $\text{[p-(p-chlorphenoxy)phenoxy]-}$   
propionat,

o-Chlorphenacyl D-2- $\text{[p-chlorphenoxy)phenoxy]propionat}$   
und

p-Cyanphenacyl D-2- $\text{[p-(}\alpha,\alpha,\alpha\text{-trifluor-p-tolyloxy)-}$   
phenoxy]propionat

sowie inertes Trägermaterial enthält.

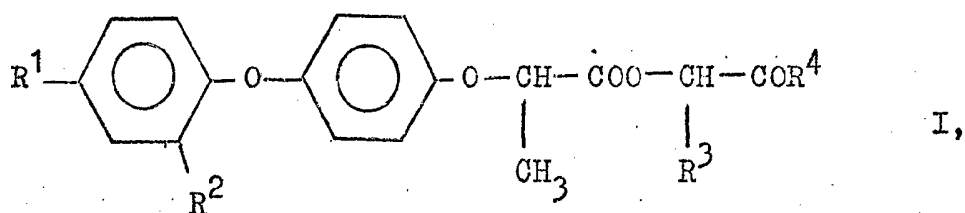
11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

221273

32  
-26a-

13.10.1980

AP A 01 N/221



worin R<sup>1</sup> Halogen oder Trifluormethyl,

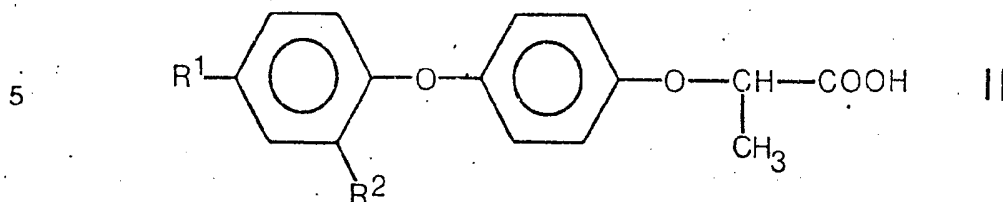
R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Halogen,

R<sup>3</sup> Wasserstoff oder C<sub>1-16</sub>-Alkyl

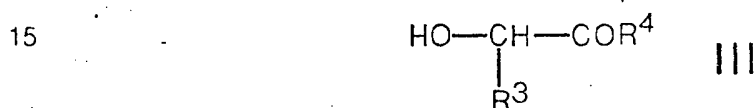
und R<sup>4</sup> Aryl, gegebenenfalls mono-, di oder tri-substituiert mit Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Nitro oder Cyan; oder Aryl-C<sub>1-3</sub>-Alkyl, gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder tri-substituiert mit Halogen, C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Alkoxy, Hydroxy, Nitro oder Cyan, wobei die Substituenten im di- und tri-substituierten Aryl- und Arylalkylrest gleich oder verschieden sein können, bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß man

a) eine Säure oder ein reaktionsfähiges Derivat dieser

Säure der Formel

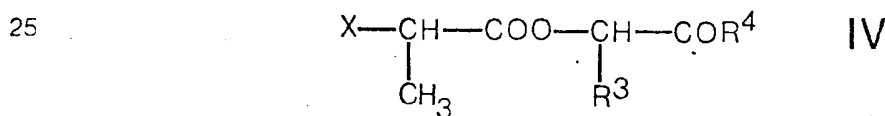


- 10      worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,  
mit einem Alkohol oder einem reaktionsfähigen Derivat dieses Alkohols der Formel



- 20      worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,  
umsetzt, oder

b) eine Verbindung der Formel.



- 30      worin  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und X Chlor, Brom, Jod, Mesyloxy oder Tosyloxy bedeutet,  
mit einer Verbindung der Formel

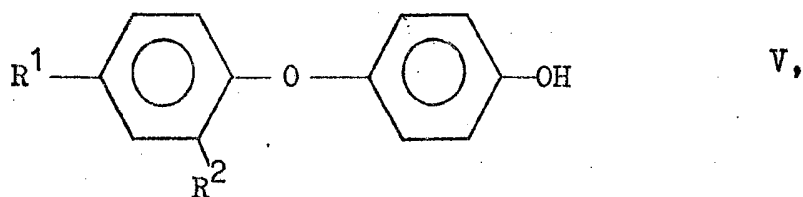
221273

<sup>34</sup>  
-28-

13.10.1980

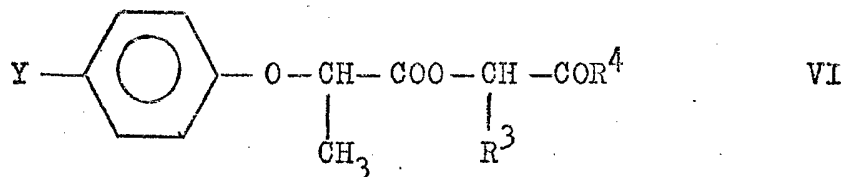
AP A 01 N/221 273

(57 433 / 11)

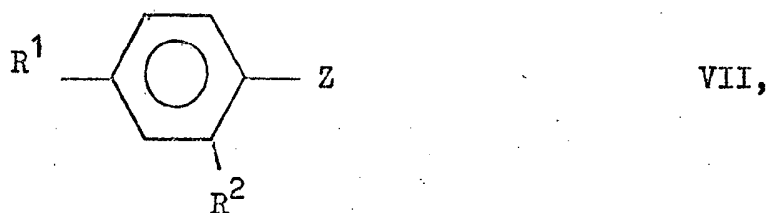


worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutungen besitzen, oder einem Alkalimetallsalz davon, umgesetzt oder

c) eine Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, und eines von Y und Z Halogen bedeutet, während das andere Hydroxy bedeutet, umgesetzt.

12. Verfahren zur Herstellung eines herbiziden Mittels, gekennzeichnet dadurch, daß man mindestens eine der in den Punkten 1 bis 9 genannten Verbindungen mit einem inerten Trägermaterial vermischt.

221273

35  
-29-

13.10.1980

AP A 01 N/221 273

57 433 / 11

13. Verfahren zur Herstellung eines herbiziden Mittels, gekennzeichnet dadurch, daß man mindestens eine der im Punkt 10 genannten Verbindungen mit einem inerten Trägermaterial vermischt.
14. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, gekennzeichnet dadurch, daß man die gegen Unkräuter zu schützenden Gegenstände und/oder die Unkräuter mit einer wirksamen Menge eines der in den Punkten 1 bis 9 genannten Mittel behandelt.
15. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, gekennzeichnet dadurch, daß man die gegen Unkräuter zu schützenden Gegenstände und/oder die Unkräuter mit einer wirksamen Menge des im Punkt 10 genannten Mittels behandelt.
16. Verfahren eines der in den Punkten 1 bis 9 genannten Mittel, gekennzeichnet dadurch, daß sie zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt werden.
17. Verwendung des im Punkt 10 genannten Mittels, gekennzeichnet dadurch, daß es zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt wird.