

PATENTSCHRIFT 145748

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	145 748	(44)	07.01.81
		3(51)	C 07 C 69/736 C 07 C 69/65
(21)	AP C 07 C / 215 308	(22)	25.09.78
(31)	15654/1978	(32)	14.02.78
		(33)	JP

(71) siehe (73)

(72) Jikihara, Kazuo; Itoh, Shigekazu; Takayama, Shuichi; Sato, Koichi; Kimura, Ichiro; Chiyomaru, Isao, JP

(73) Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, JP

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

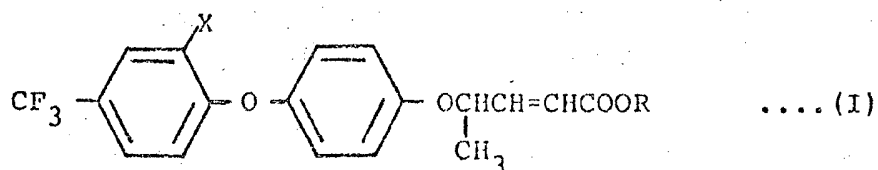
(54) Verfahren zur Herstellung von
Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivaten

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivats der allgemeinen Formel (I). Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß man ein Trifluormethylphenoxyphenol-Derivat der allgemeinen Formel (II) mit einem γ -Halogenacrylsäure-Derivat der allgemeinen Formel (III) in Anwesenheit einer Base umsetzt. Durch die Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivaten zur Verfügung gestellt, welche keinerlei schädigenden Einfluß auf Nutzpflanzen haben und andererseits schon bei geringer Dosierung gegen Unkräuter wirksam sind und nicht zur Umweltverschmutzung führen. - Formel I -

215 308 -1-

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trifluormethylphenoxyphenoxyacryl- und Trifluormethylphenoxyphenoxyacrylsäure-Derivaten der folgenden allgemeinen Formel



wobei X ein Wasserstoff oder Halogenatom bedeutet und wobei R eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl- oder Alkinyl-Gruppe bedeutet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

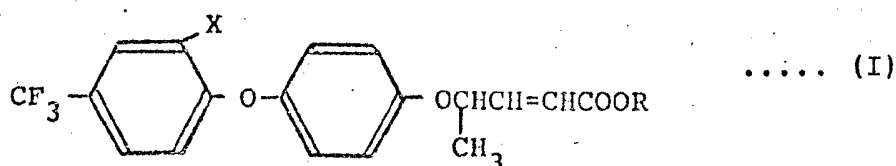
Es werden eine Vielzahl verschiedenster Herbizide zur Steigerung der Erträge und Eliminierung von Arbeitsaufwand eingesetzt. Dabei treten jedoch verschiedene Probleme bezüglich der unterschiedlichen herbiziden Effekte und der Schädigung von Nutzpflanzen auf. Dies gilt insbesondere für die herbiziden Verbindungen der ungeprüften japanischen Patentanmeldungen 33 637/1977 und 12924/1976.

Ziel der Erfindung

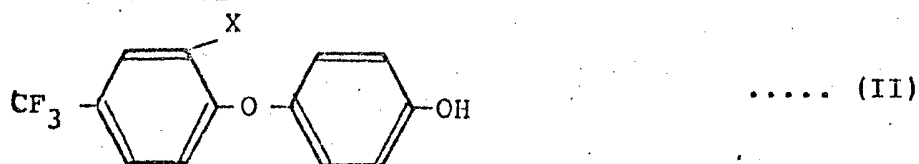
Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivaten zu schaffen, welche keinerlei schädigenden Einfluß auf Nutzpflanzen haben und andererseits schon bei geringer Dosierung gegen Unkräuter wirksam sind und nicht zu Umweltverschmutzung führen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden die Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivate der Formel



wobei X ein Wasserstoffatom oder Halogenatom bedeutet und wobei R eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl- oder Alkinyl-Gruppe bedeutet, hergestellt durch Umsetzung eines Trifluormethylphenoxyphenol-Derivats der folgenden allgemeinen Formel



wobei X die oben angegebene Bedeutung hat, mit einem γ -Halogen- γ -methylcrotonsäure-Derivat der folgenden Formel:

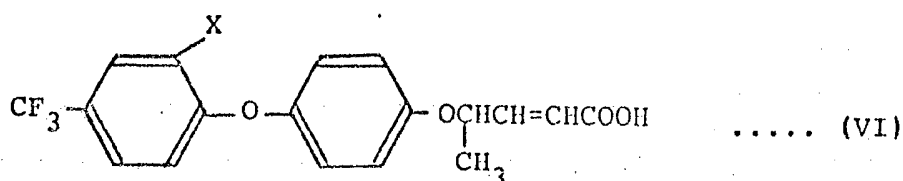


wobei X_1 ein Halogenatom bedeutet und wobei R' für R oder für ein Wasserstoffatom steht, in Anwesenheit einer Base worauf man gegebenenfalls die Säureform in die entsprechende Esterform umwandelt, wenn R' ein Wasserstoffatom bedeutet.

Die Umsetzung kann in einem Reaktionsmedium in Anwesenheit einer Base bei 0 bis 150 °C während 1 bis 20 h erfolgen.

Geeignete Basen sind Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid; Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat; Alkoholate, wie Natriumäthylat und tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Dimethylanilin oder Pyridin usw. Geeignete Reaktionsmedien umfassen Wasser, Aceton, Methyläthylketon, Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthan usw.

Die Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivate der Formel (I) können auch erhalten werden durch Umsetzung von Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivaten der Formel



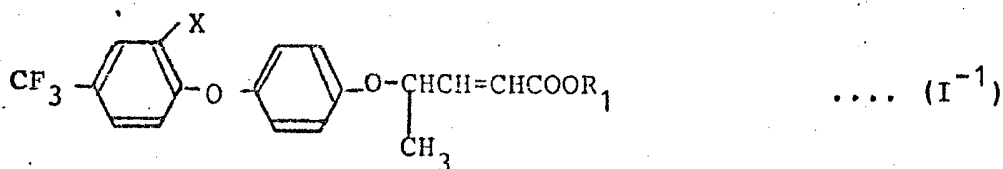
wobei X ein Wasserstoffatom oder Halogenatom bedeutet, mit einem Alkohol der Formel



wobei R eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl- oder Alkinyl-Gruppe bedeutet, in Anwesenheit eines Katalysators, wie Schwefelsäure, Salzsäure, einer aromatischen Sulfonsäure, wie Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure oder β -Naphthalinsulfonsäure; eines wasserfreien Sulfats, wie

wasserfreies Kupfersulfat, wasserfreies Eisensulfat; Phosphor-
oxychlorid, Phosphorsäureanhydrid, Bortrifluorid oder
einem sauren Ionenaustauscher bei 20 bis 150 °C unter Rück-
flußbedingungen während 1 bis 20 h .

Die Trifluormethylphenoxyphenoxyacrylonsäure-Derivate der
Formel (I) können ferner erhalten werden durch Umsetzung eines
Trifluormethylphenoxyphenoxyacrylonsäure-Derivats der Formel

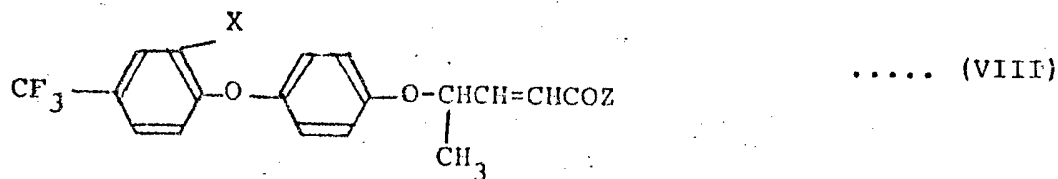


mit einem Alkohol der folgenden Formel



wobei R_1 von R_2 verschieden ist und eine Alkyl-, Halogenalkyl-,
Alkenyl-, Halogenalkenyl- oder Alkinyl-Gruppe bedeutet,
und zwar in Abwesenheit oder Anwesenheit eines Katalysators,
z. B. einer Säure, wie Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure,
eines Alkoholats, wie Natriumäthylat oder Kaliumbutyrat;
Pyridin oder einem basischen Ionenaustauscherharz bei 0 bis
150 °C während 1 bis 20 h unter Umesterung.

Die Trifluormethylphenoxyphenoxyacrylonsäure-Derivate der
Formel (I) können ferner hergestellt werden durch Umsetzung
eines Trifluormethylphenoxyphenoxyacrylonsäure-halogenids
der folgenden allgemeinen Formel



wobei X ein Wasserstoffatom oder Halogenatom bedeutet und
wobei Z ein Halogenatom bedeutet, mit einem Alkohol der
folgenden allgemeinen Formel

..... (V),

Diese neuen Verbindungen haben ferner ausgezeichnete Wirkungen gegen später keimende Unkräuter im Sinne einer Langzeitbekämpfung von Unkräutern. Darüber hinaus ist im Falle einer unvollständigen Unterdrückung der Unkräuter die Erholung

derselben für lange Zeit verzögert (bei Blattbehandlung). Darüber hinaus wirken die erfindungsgemäßen Verbindungen im Sinne einer Wachstumshemmung von bereits herangewachsenen Unkräutern. Darüber hinaus ist die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Mittels äußerst stabil unabhängig von normalerweise die Aktivität von Herbiziden beeinflussenden Faktoren, z. B. Regenfall, atmosphärischer Feuchtigkeit und hoher Temperatur.

Die neuen Verbindungen weisen in γ -Position der Trifluor-methylphenoxyphenoxycrotonsäure-Verbindungen eine Methyl-Gruppe auf. Hierdurch kommen die speziellen herbiziden Effekte zustande, insbesondere die beträchtliche herbizide Wirkung gegen Gramineen-Kräuter, wie *Sorghum halepense*, *Alopecurus aequalis* SOBOLEWSKI var. *amurensis* OHWI, *Panicum crusgalli* L. und *Digitaria sanguinalis* SCOPOLI.

Die neuen Verbindungen zeigen eine beträchtliche Selektivität ohne Phytotoxizität gegenüber breitblättrigen Nutzpflanzen, wie Rettich, Soyabohnen, Erdnuß, Baumwolle, Flachs, Rote Beete, Pimento und Sonnenblumen. Gramineen-Unkräuter werden vollständig unterdrückt. Dies gilt insbesondere für *Panicum crusgalli* L., *Digitaria sanguianlis* SCOPOLI, *Sorghum halepense*, *Paspalum conjugatum* BERG, *Alopecurus aequalis* SOBOLEWSKI var. *amurensis* OHWI, Quack-Gras, Wildes Sorghum.

Die neuen Verbindungen können nach jeweils erwünschten Verfahren als Herbizide angewandt werden, und zwar zu jeder Jahreszeit, insbesondere zur Behandlung des Bodens, zur Blattbehandlung (Postemergenz-Behandlung und Pre-Emergenz-Behandlung). Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen haben ausgezeichnete herbizide Effekte bei der Blattbehandlung, z. B. wird *Sorghum halepense* im fünf-blättrigen oder höheren Stadium noch vollständig vernichtet.

Im folgenden seien einige typische Gramineen-Unkräuter aufgezählt, welche mit den neuen Herbiziden erfolgreich bekämpft werden können:

Johnson-Gras	<i>Sorghum halepense</i>
Quack-Gras	<i>Agropyron repens</i>
Para-Gras	<i>Brachiara mutica</i>
Sothern Sandbar	<i>Cenchrus echinatus</i>
Finger-Gras	<i>Digitaria violascens</i>
Bermuda-Gras	<i>Cynodon dactylon</i>
Crowfoots-Gras	<i>Dactyloctenium aegyptium</i>
Large crab-Gras	<i>Digitaria sanguinalis</i> SCOPOLI
Crab-Gras	<i>Digitaria sanguinalis</i>
Barnyard-Gras	<i>Panicum crusgalli</i> L.
Jungle-Reis	<i>Echinochloa colonum</i>
Cattail-Gras	<i>Echinochloa crus-paranis</i>
Goose-Gras	<i>Eleusine indica</i>
Cogon-Gras	<i>Imperata cylindrica</i>
Wrinkle-Gras	<i>Ischaemum rugosum</i>
Southern cut-Gras	<i>Leersia hexandra</i>
Bearded sprangle top	<i>Leptochloa fascicularis</i>
Red sprangle top	<i>Leptochloa filitormis</i>
Mexican sprangle top	<i>Leptochloa uninerva</i>
Brown top panicum	<i>Panicum fasciculatum</i>
Sour paspalum	<i>Paspalum repens</i>
Water paspalum	<i>Paspalum repens</i>
Natal-Gras	<i>Phyncheltrum repens</i>
Raoul-Gras	<i>Rottboellia exaltara</i>
Green foxtail	<i>Setaria viridis</i>
Bristly foxtail	<i>Setaria verticillata</i>
Yellow foxtail	<i>Setaria geniculata</i>

Im folgenden seien typische nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Verbindungen zusammen mit ihren pyhsikalischen Daten angegeben.

Verbindung Nr. 1:

Methyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: 157 - 162 °C/0,015 mmHg

n_D^{20} : 1,5238

Verbindung Nr. 2:

Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: 173 °C/0,01 mmHg

n_D^{20} : 1,5175

Verbindung Nr. 3:

Isopropyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: 158 °C/0,015 mmHg

n_D^{20} : 1,5134

Verbindung Nr. 4:

n-Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]-
crotonat

Kp.: 180 - 182 °C/0,02 mmHg

n_D^{20} : 1,5137

Verbindung Nr. 5:

Isobutyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]-
crotonat

Kp.: 172 - 174 °C/0,007 mmHg

n_D^{20} : 1,5100

Verbindung Nr. 6:

Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2-chlorphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: 175 - 185 °C/0,07 mmHg

n_D^{20} : 1,5283

Verbindung Nr. 7:

Allyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]-crotonat

Kp.: 172 - 174 °C/0,015 mmHg

n_D^{20} : 1,5218

Verbindung Nr. 8:

Propargyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]-crotonat

Kp.: 180 - 181 °C/0,015 mmHg

n_D^{20} : 1,5310

Verbindung Nr. 9:

2-Chloräthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: 192 °C/0,007 mmHg

n_D^{20} : 1,5284

Verbindung Nr. 10:

2-Chlorallyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: 190 - 193 °C/0,01 mmHg

n_D^{20} : 1,5310

Verbindung Nr. 11:

Sec-Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: >140 °C/0,07 mmHg

n_D^{20} : 1,5112

Verbindung Nr. 12:

Isoamyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]-crotonat

Kp.: >140 °C/0,07 mmHg

n_D^{20} : 1,5095

Verbindung Nr. 13:

n-Octyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]-crotonat

Kp.: $> 140^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5045

Verbindung Nr. 14:

1-Methylallyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: $> 140^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5176

Verbindung Nr. 15:

2-Hexenyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: $> 180^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5153

Verbindung Nr. 16:

2-Bromäthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: $> 140^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5360

Verbindung Nr. 17:

3-Chlorpropyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: $> 140^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5240

Verbindung Nr. 18:

2,2,2-Trichloräthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: $> 155^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5320

Verbindung Nr. 19:

Methyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: $> 150^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5323

Verbindung Nr. 20:

Isopropyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: $> 150^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5227

Verbindung Nr. 21:

n-Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: $> 150^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5222

Verbindung Nr. 22:

Allyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: $> 150^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5328

Verbindung Nr. 23:

Propärgyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: $> 150^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5376

Verbindung 24:

2-Bromäthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)-
phenoxy]crotonat

Kp.: $> 150^{\circ}\text{C}/0,07 \text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5436

Verbindung Nr. 25:

3-Chlorpropyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: $>150^{\circ}\text{C}/0,07\text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5324

Verbindung Nr. 26:

Athyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-bromphenoxy)phenoxy]crotonat

Kp.: $>150^{\circ}\text{C}/0,07\text{ mmHg}$

n_{D}^{20} : 1,5341

Die folgenden Verbindungen sind ebenfalls als Herbizid wirksam:

Der n-Propylester, sec-Butylester, tert-Butylester, n-Amylester, i-Amylester, n-Hexylester, n-Octylester, Vinylester, 2-Methylallylester, Butenylester, 2-Propylallylester, 2-Hexenylester, 2-Bromäthylester, Trichloräthylester, 1-Chlor-2-propylester, 1,3-Dichlor-2-propylester und 3-Brompropylester der γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluoromethylphenoxy)phenoxy]crotonsäure; der Methylester, Äthylester, n-Propylester, i-Propylester, n-Butylester, Isobutylester, sec-Butylester, tert-Butylester, Amylester, Allylester, Propargylester, Chloräthylester, Bromäthylester, Trichloräthylester, 1-Chlor-2-propylester oder 1,3-Dichlor-2-propylester der γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-chlorphenoxy)phenoxy]crotonsäure oder γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethyl-2'-bromphenoxy)phenoxy]crotonsäure.

Das Halogenatom in der Gruppe R kann Fluor, Chlor, Brom oder Jod und speziell Chlor oder Brom sein.

Die Gruppe R kann vorzugsweise 1 bis 20, speziell 1 bis 12, insbesondere 1 bis 9 und spezieller 1 bis 7 Kohlenstoffatome aufweisen. X kann ein Halogenatom, nämlich Fluor, Chlor, Brom oder Jod und speziell Chlor oder Brom bedeuten.

Die neuen Verbindungen haben beträchtliche herbizide Wirkungen und sie sind ferner durch das Fehlen jeglicher Phytotoxizität gegenüber einer Vielzahl von Nutzpflanzen gekennzeichnet. Sie können auf normalen Hochlandfeldern oder Trockenfeldern angewandt werden sowie auf Reisfeldern, in Obstplantagen, in der Forstwirtschaft oder auf nicht-landwirtschaftlich genutzten Flächen. Sie eignen sich zur Bodenbehandlung oder zur Blattbehandlung unter Auswahl der jeweils günstigsten Anwendungsmethode und der jeweils günstigsten Dosis des Wirkstoffs.

Die Dosis des neuen Wirkstoffs hängt ab von den Wetterbedingungen, von den Bodenbedingungen, von der Art des angewandten Mittels und von der Jahreszeit der Anwendung sowie von der Anwendungsmethode, der Art der Nutzpflanze und der Art der Unkräuter. Gewöhnlich liegt die Dosis im Bereich von 0,01 bis 10 kg und insbesondere 0,1 bis 5 kg und speziell 0,5 bis 3 kg/ha oder behandelten Fläche. Die Konzentration beträgt gewöhnlich 10 bis 10 000 ppm und speziell 100 bis 5000 ppm und insbesondere 250 bis 3000 ppm des Wirkstoffs.

Die neue Verbindung kann per se als Herbizid angewendet werden oder in Form von Mischungen oder Mitteln, z.B. in Form von Granulat, benetzbarem Pulver, in Form von Stäubemitteln, von emulgierbaren Konzentraten, von feinen Pulvern, von fließbaren Mitteln, in Form von Suspensionen oder dgl.

Bei der Herstellung des neuen herbiziden Mittels kann der Wirkstoff gleichförmig mit geeigneten Verdünnungsmitteln vermischt oder in diesen aufgelöst werden. Als Verdünnung kommen z. B. feste Trägerstoffe in Frage, wie Talkum, Bentonit, Ton, Kaolin, Diatomeenerde, Silicagel, Vermiculit, Kalk, Kieselsand, Ammoniumsulfat oder Harnstoff. Geeignete flüssige Träger sind Alkohole, Dioxan, Aceton, Cyclohexanon, Methyl-naphthalin oder Dimethylformamid. Geeignete

oberflächenaktive Emulgatoren, Dispergiermittel oder Benutzungsmittel können ebenfalls eingesetzt werden, z. B. Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Polyoxyäthylenglycoläther, Polyoxyäthylenalkylaryläther, wie Polyoxyäthylennonylphenyläther oder Polyoxyäthylensorbitanhydridmonoalkylat und schließlich kann man auch Carboxymethylcellulose, Gummi arabicum oder andere Verdünnungsmittel einsetzen.

Die Menge des Wirkstoffs, des Verdünnungsmittels und ggfs. weiterer Zusätze werden im folgenden erläutert:

Benetzbares Pulver:

Wirkstoff: 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise

20 bis 50 Gew.-%

oberflächenaktives Mittel: 1 bis 20 Gew.-%,

vorzugsw. 5 bis 10 Gew.-%

fester Trägerstoff: 5 bis 85 Gew.-%

vorzugsw. 40 bis 70 Gew.-%

Der Wirkstoff wird mit dem festen Trägerstoff und dem oberflächenaktiven Mittel vermischt und das Gemisch wird pulverisiert.

Emulgierbares Konzentrat:

Wirkstoff: 5 - 95 Gew.-%, vorzugsw. 20 - 70 Gew.-%

oberflächenaktives Mittel: 1 - 40 Gew.-%,

vorzugsw. 5 - 20 Gew.-%

flüssiger Trägerstoff: 5 - 90 Gew.-%, vorzugsw.

30 - 60 Gew.-%

Der Wirkstoff wird in dem flüssigen Trägerstoff aufgelöst und das oberflächenaktive Mittel wird zugemischt.

Stäubemittel:

Wirkstoff: 0,5 - 10 Gew.-%, vorzugsw. 1 - 5 Gew.-%

fester Trägerstoff: 99,5 - 90 Gew.-%, vorzugsweise

99 - 95 Gew.-%

Der Wirkstoff wird mit dem feinen festen Trägerstoff vermischt und das Gemisch wird pulverisiert.

Granulat:

Wirkstoff: 0,5 - 40 Gew.-%, vorzugsw. 2 - 10 Gew.-%

fester Trägerstoff: 99,5 - 60 Gew.-%

vorzugsw. 98 - 90 Gew.-%

Der Wirkstoff wird auf den festen Trägerstoff aufgesprüht oder der feste Trägerstoff wird mit dem Wirkstoff beschichtet, um das Granulat herzustellen.

Dem herbiziden Mittel können auch andere herbizide Wirkstoffe einverleibt werden. Geeignete zusätzliche Herbizide sind Verbindungen vom Carbonsäuretyp, wie

- 2,3,6-Trichlorbenzoesäure und Salze derselben,
- 2,3,5,6-Tetrachlorbenzoesäure und Salze derselben,
- 2-Methoxy-3,5,6-trichlorbenzoesäure und Salze derselben,
- 2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure und Salze derselben,
- 2-Methyl-3,6-dichlorbenzoesäure und Salze derselben,
- 2,3-Dichlor-6-methylbenzoesäure und Salze derselben,
- 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und Salze derselben und Ester derselben,
- 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure und Salze und Ester derselben,
- 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure und Salze und Ester derselben,
- α -(2,4,5-Trichlorphenoxy)propionsäure und Salze und Ester derselben,
- 2-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure und Salze und Ester derselben,
- 4-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)buttersäure und Salze sowie Ester derselben,
- 2,3,6-Trichlorphenylessigsäure und Salze derselben,
- 3,6-Endoxohexahydrophthalsäure,
- Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlorterephthalat,
- Trichloressigsäure und Salze derselben,
- 2,2-Dichlorpropionsäure und Salze derselben,
- 2,3-Dichlorisobuttersäure und Salze derselben;

Verbindungen vom Carbaminsäure-Typ, wie Äthyl-N,N-di(n-propyl)-thiolcarbamat,

Propyl-N,N-di(n-propyl)thiolcarbamat,

Äthyl-N-äthyl-N-(n-butyl)thiolcarbamat,
 Propyl-N-äthyl-N-(n-butyl)thiolcarbamat,
 2-Chlorallyl-N,N-diäthylthiocarbamat,
 N-Methyldithiocarbamat, S-Äthylhexahydro-1H-azepin-1-carbothioat,
 S-4-Chlorbenzyl-N,N-diäthylthiolcarbamat,
 S-Benzyl-N,N-di-sec-butylthiolcarbamat,
 Isopropyl-N-phenylcarbamate, Isopropyl-N-(m-chlorphenyl)carbamate,
 4-Chlor-2-butyl-N-(m-chlorphenyl)carbamate,
 Methyl-N-(3,4-dichlorphenyl)carbamate, und
 Methylsulfanylcabamat;

Verbindungen vom Phenol-Typ, wie

Dinitro-O-(sec-butyl)phenol und Salze desselben,

Pentachlorphenol und Salze desselben;

Verbindungen vom Harnstoff-Typ, wie

3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff,

3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff,

3-(3,4-Dichlorphenyl)-3-methoxy-1,1-dimethylharnstoff,

3-(4-Chlorphenyl)-3-methoxy-1,1-dimethylharnstoff,

3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-n-butyl-1-methylharnstoff,

3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff,

3-(4-Chlorphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff

3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1,3-trimethylharnstoff,

3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-diäthylharnstoff

1-(2-Methylcyclohexyl)-3-phenylharnstoff,

1-(5-t-Butyl-1,3,4-triadiazol-2-yl)-1,3-dimethylharnstoff,

3-(3-Chlor-4-methylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff,

3-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-1,1-dimethylharnstoff, und

Dichloralharnstoff;

Verbindungen vom Triazin-Typ, wie

2-Chlor-4,6-bis(äthylamino)-s-triazin,

2-Chlor-4,6-bis(methoxypropylamino)-s-triazin,

2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropyl-amino-s-triazin,

2-Methoxy-4,6-bis(isorpopylamino)-s-triazin,

2-Methylmercapto-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazin,

2-Methylmercapto-4,6-bis(äthylamino)-s-triazin,
 2-Methylmercapto-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin,
 2-Chlor-4,6-bis(isopropylamino)-s-triazin,
 2-Methoxy-4,6-bis(äthylamino)-s-triazin,
 2-Methoxy-4-äthylamino-6-isopropylamino-s-triazin,
 2-Methylcercapto-4-(2-methoxyäthylamino)-6-isopropylamino-s-triazin,
 2-(4-Chlor-6-äthylamino-s-triazin-2-yl)amino-2-methylpropionitril,
 4-Amino-6-t-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-(4H)-on und
 3-Cyclohexyl-6-dimethylamino-1-methyl-s-triazin-2,4-(1H,3H)-dion;

Verbindungen vom Äther-Typ, wie

2,4-Dichlor-4'-nitrodiphenyläther,
 2,4,6-Trichlor-4'-nitrodiphenyläther,
 2,4-Dichlor-6-fluor-4'-nitrodiphenyläther,
 3-Methyl-4'-nitrodiphenyläther,
 3,5-Dimethyl-4'-nitrodiphenyläther,
 2,4'-Dinitro-4-trifluormethyldiphenyläther,
 2,4-Dichlor-3'-methoxy-4'-nitrodiphenyläther,
 2-Chlor-4-trifluormethyl-4'-nitrodiphenyläther,
 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-äthoxy-4'-nitrodiphenyläther,
 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-carbäthoxy-4'-nitrodiphenyläther
 und
 2-Chlor-4-trifluormethyl-3'-(1-carboäthoxy)-äthoxy-4'-nitrodiphenyläther;

Verbindungen vom Anilid-Typ, wie

N-(3,4-Dichlorphenyl)-propionamid,
 N-(3,4-Dichlorphenyl)-methacrylamid,
 N-(3-Chlor-4-methylphenyl)-2-methylpentamid,
 N-(3,4-Dichlorphenyl)-trimethylacetamid,
 N-(3,4-Dichlorphenyl)- α,α -dimethylvaleramid,
 N-Isopropyl-N-phenylchloracetamid,
 N-n-Butoxymethyl-N-(2,6-diäthylphenyl)-chloracetamid, und
 N-n-Methoxymethyl-N-(2,6-diäthylphenyl)-chloracetamid;

Verbindungen vom Uracil-Typ, wie

5-Brom-3-sec-butyl-6-methyluracil,
5-Brom-3-cyclohexyl-1,6-dimethyluracil,
3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil,
5-Brom-3-isopropyl-6-methyluracil und
3-tert-Butyl-5-chlor-6-methyluracil;

Verbindungen vom Nitril-Typ, wie

2,6-Dichlorbenzonitril, Diphenylacetoneitril,
3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril und
3,5-Dijod-4-hydroxybenzonitril;

andere herbizide Verbindungen, wie

2-Chlor-N,N-diallylacetamid,
N-(1,1-Dimethyl-2-propyl)-3,5-dichlorbenzamid,
Maleinsäurehydrazid, 3-Amino-1,2,4-triazol,
Mononatrium-Methanarsonat, Dinatrium-Methanarsonat,
N,N-Dimethyl- α,α -diphenylacetamid,
N,N-Di(n-propyl)-2,6-dinitro-4-trifluormethylanilin,
N,N-Di(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methylanilin,
N,N-Di(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methylsulfonylanilin,
O-(2,4-Dichlorphenyl)-O-methylisopropylphosphorsäureamidthioat,
4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure,
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, Dimethoxycarbonyldisulfid,
3-Isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4-(3H)-on-2,2-dioxid,
6,7-Dihydrodipyridol[1,2-a:2':1'-c]pyraziniumsalz,
1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridiniumsalz,
3,4,5,6-Tetrahydro-3,5-dimethyl-2-thio-2H-1,3,5-thiadiazin,
1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazoliniummethylsulfat,
N-sec-Butyl-2,6-dinitro-3,4-xylidin,
N-sec-Butyl-4-t-butyl-2,6-dinitroanilin,
N³,N³-Diäthyl-2,4-dinitro-6-trifluormethyl-1,3-phenylendiamin,
1,1,1-Trifluor(4'-phenylsulfonyl)-methansulfono-O-toluidin,
2-(1-Naphthoxy)-N,N-diäthylpropionamid,
2-t-Butyl-4-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-
5-on, 4-Chlor-5-methylamino-2-(α,α,α -trifluoro-m-tolyl)-
3(2H)-pyridazinon, N-Cyclopropylmethyl- α,α,α -trifluor-

2,6-dinitro-N-propyl-p-toluidin und N-Phosphonomethylglycin usw.

Wenn man eines der genannten weiteren Herbizide mit dem neuen Wirkstoff vermischt, so werden die Mengenverhältnisse der Verbindungen und die Dosis der Verbindungen je nach den Selektivitäten der herbiziden Effekte der Verbindungen in Bezug auf die zu bekämpfenden Unkräuter und die Nutzpflanzen ausgewählt.

Ausführungsbeispiele

Herstellungsbeispiel 1

Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat

Zu 70 ml Äthanol gibt man 0,9 g (0,039 Mol) Natrium (Metall) unter Bildung von Natriumäthylat. Sodann gibt man 8,9 g (0,035 Mol) 4-(4'-Trifluormethylphenoxy)-phenol zu dem Natriumäthylat und danach setzt man noch 8,0 g (0,039 Mol) Äthyl- γ -brom- γ -methylcrotonat hinzu. Das Gemisch wird während 4 h am Rückfluß gehalten. Die Reaktionsmischung wird mit Toluol extrahiert und die Toluolphase wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure und wiederum Wasser gewaschen und schließlich über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Danach wird die Lösung eingeeengt unter Abdestillieren des Toluols. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt und man erhält 10,8 g (Ausbeute 81,5 %) einer blaßgelben Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 173 °C/0,01 mmHg und mit einem Brechungsindex n_D^{20} von 1,5175.

Herstellungsbeispiel 2

Isopropyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat

Zu 150 ml Dimethylformamid gibt man 25,4 g (0,1 Mol) 4-(4'-Trifluormethylphenoxy)-phenol und 19,3 g (0,14 Mol)

Natriumcarbonat und 27,0 (0,1 Mol) Isopropyl- γ -brom- γ -methylcrotonat, und zwar unter Rühren während 6 h bei 100 °C. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird dieses in Wasser gegossen. Das Reaktionsprodukt wird mit Dichlormethan extrahiert und aufeinander folgend mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure und wiederum mit Wasser gewaschen und schließlich über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird die Lösung durch Abdestillieren von Dichlormethan eingeengt. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 33,6 g (Ausbeute 85 %) einer blaßgelben Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 158 °C/0,015 mmHg und einem Brechungsindex von n_D^{20} von 1,5134.

Herstellungsbeispiel 3

Allyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat

In 300 ml wasserfreiem Toluol löst man 25,4 g (0,1 Mol) 4-(4'-Trifluormethylphenoxy)phenol auf. Danach gibt man 8,8 g (0,11 Mol) Pyridin hinzu und die Lösung wird mit Eiswasser abgekühlt und dann mit 21 g (0,12 Mol) Allyl- γ -chlor- γ -methylcrotonat versetzt. Das Gemisch wird während 2 h auf Zimmertemperatur gehalten und dann während 2 h auf 40 °C erhitzt und umgesetzt und schließlich mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird die Lösung unter Abdestillieren des Toluols eingeengt. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 34,9 g (Ausbeute 89 %) einer blaßgelben Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 172 bis 174 °C/0,015 mmHg und einem Brechungsindex n_D^{20} von 1,5218.

Die nachstehenden Verbindungen werden nach dem gleichen Verfahren hergestellt, wobei man die folgenden Ausgangsverbindungen anstelle von Allyl- γ -chlor- γ -methylcrotonat einsetzt. Die Umsetzung erfolgt mit 4-(4'-Trifluormethylphenoxy)phenol in Äthanol und in Anwesenheit von Kaliumcarbonat.

Ausgangsmaterial	Produkte
Methyl- γ -brom- γ -methylcrotonat	Methyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-crotonat
Äthyl- γ -brom- γ -methylcrotonat	Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat
Propyl- γ -brom- γ -methylcrotonat	Propyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat
Butyl- γ -brom- γ -methylcrotonat	Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat
Allyl- γ -brom- γ -methylcrotonat	Allyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat
Chloräthyl- γ -brom- γ -methylcrotonat	Chloräthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat
Propargyl- γ -brom- γ -methylcrotonat	Propargyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat

Man erhält nach dem gleichen Verfahren Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat, wobei man γ -Brom- γ -äthyl-crotonat mit 4-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-phenol in Äthanol und in Anwesenheit von Kaliumcarbonat einsetzt.

Herstellungsbeispiel 4

Methyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonat

Eine Mischung von 70,0 g (0,2 Mol) γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)-phenoxy]crotonsäure, 200 ml Äthanol und 10 g konzentrierte Schwefelsäure wird während 4 h am Rückfluß gehalten und dann durch Abdestillieren von etwa der Hälfte des Methanols eingeeengt. Danach gibt man 300 ml Wasser hinzu, um

das Ganze zu verdünnen und man erhält ein öliges Produkt, welches mit Äther extrahiert wird. Die Ätherphase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther wird abdestilliert. Das zurückbleibende ölige Produkt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 65,9 g (Ausbeute 90,0 %) einer blaßgelben viskosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 157 bis 162 °C/0,015 mmHg und einem Brechungsindex n_D^{20} von 1,5238.

Man arbeitet nach dem gleichen Verfahren, wobei man jedoch γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonsäure mit Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Allylalkohol oder Propargylalkohol umsetzt, und zwar in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator. Dabei erhält man die folgenden Produkte:

Alkohol	Produkt
Methanol	Methyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Äthanol	Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Propanol	Propyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Butanol	Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Allylalkohol	Allyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Propargylalkohol	Propargyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Nach dem gleichen Verfahren erhält man Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat, wobei man jedoch γ -Methyl- γ -[4-(2'-chlor-4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonsäure mit Äthanol umsetzt, und zwar in Anwesenheit von p-Toluolsulfonsäure als Katalysator.

Herstellungsbeispiel 5Isopropyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Zu 70 ml Isopropylalkohol gibt man 19,0 g (0,05 Mol) Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat und 3 g Schwefelsäure. Das Gemisch wird während 15 h am Rückfluß gehalten und dann unter Abdestillieren von etwa 50 ml Isopropylalkohol eingeengt. Sodann gibt man 150 ml Wasser hinzu und das erhaltene Öl wird mit Äther extrahiert und die Ätherphase wird mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende ölige Produkt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 14,2 g (Ausbeute 72,3 %) einer blaßgelben viskosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 158 °C/0,015 mmHg und einem Brechungsindex n_D^{20} von 1,5134.

Nach dem gleichen Verfahren kann man Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat mit Butylalkohol umsetzen, wobei man Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat erhält.

Herstellungsbeispiel 6Äthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Zu 200 ml wasserfreiem Äthylalkohol gibt man 37 g (0,1 Mol) γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonsäurechlorid. Das Gemisch wird bei Zimmertemperatur während 1 Tag umgesetzt und dann wird der Äthylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 34,9 g (Ausbeute 92,5 %) einer blaßorangenen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 173 °C/0,01 mmHg und einem Brechungsindex n_D^{20} von 1,5175.

Herstellungsbeispiel 7n-Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

zu 250 ml n-Butylalkohol gibt man 40,6 g (0,1 Mol) γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonsäurebromid.

Sodann wird das Gemisch allmählich auf 60 °C erwärmt und während 5 h auf 60 °C gehalten und umgesetzt. Dann wird der n-Butylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 36,1 g (Ausbeute 88,8 %) einer blaßgelben viskosen Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 180 bis 182 °C/0,02 mmHg und einem Brechungsindex n_D^{20} von 1,5137.

Herstellungsbeispiel 8

Methyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Ein Gemisch von 74 g (0,02 Mol) γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonsäure und 30 ml Thionylchlorid wird während 6 h am Rückfluß gehalten und umgesetzt. Sodann wird der Überschuß Thionylchlorid abdestilliert und 50 ml Methanol werden zu dem zurückbleibenden Säurechlorid gegeben. Das Gemisch wird während 5 h am Rückfluß gehalten und dann wird das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Man erhält 6,4 g (Ausbeute 87,3 %) einer blaßgelben Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 157 bis 162 °C/0,015 mmHg und einem Brechungsindex n_D^{20} von 1,5238. Man arbeitet nach dem gleichen Verfahren, wobei man γ -Methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonsäure mit Thionylchlorid umsetzt und den Überschuß Thionylchlorid abdestilliert und danach das gebildete Säurechlorid mit Propylalkohol, Butylalkohol, Allylalkohol, Propargylalkohol oder Chloräthylalkohol anstelle von Methanol umsetzt. Dabei erhält man die folgenden Produkte:

Alkohol	Produkt
Propylalkohol	Propyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Butylalkohol	Butyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Allylalkohol	Allyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Propargylalkohol	Propargyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat
Chloräthylalkohol	Chloräthyl- γ -methyl- γ -[4-(4'-trifluormethylphenoxy)phenoxy]crotonat

Im folgenden seien einige spezielle Beispiele von herbiziden Mitteln mit dem erfindungsgemäßen Wirkstoff angegeben.

Mittel Nr. 1: benetzbares Pulver

Verbindung Nr. 1	30 Gew.-%
höheres Natriumalkoholsulfat	5 "
Ton	65 "

Diese Komponenten werden gleichförmig durchmischt und zu einem benetzbaren Pulver pulverisiert.

Mittel Nr. 2: emulgierbares Konzentrat

Verbindung Nr. 2	25 Gew.-%
Polyoxyäthylenalkylaryläther	10 "
Calciumdinaphthylmethansulfonat	5 "
Xylol	60 "

Diese Verbindungen werden gleichförmig durchmischt, wobei man ein emulgierbares Konzentrat erhält.

Mittel Nr. 3: Granulat

Verbindung Nr. 3	3 Gew.-%
Bentonit	40 "
Ton	50 "
Natriumligninsulfonat	7 "

Diese Komponenten werden gleichförmig durchmischt und pulverisiert und dann mit Wasser geknetet und granuliert und getrocknet.

Mittel Nr. 4: Stäubemittel

Verbindung Nr. 4	2 Gew.-%
Ton	98 "

Die Bestandteile werden vermischt und pulverisiert, wobei ein Stäubemittel erhalten wird.

Mittel Nr. 5: benetzbares Pulver

Verbindung Nr. 5	30 Gew.-%
Kaolin	43 "
weißer Kohlenstoff	20 "
Polyvinylalkohol	5 "
Polyoxyäthylennonylphenol	2 "

Diese Komponenten werden gleichförmig durchmischt und pulverisiert, wobei man ein benetzbares Pulver erhält.

Mittel Nr. 6: emulgierbares Konzentrat

Verbindung Nr. 6	50 Gew.-%
Polyoxyäthylennonylphenol	5 "
Alkylarylsulfonat	5 "
Xylol	40 "

Diese Komponenten werden gleichförmig durchmischt, wobei man ein emulgierbares Konzentrat erhält.

Mittel Nr. 7: Granulat

Verbindung Nr. 7	5 Gew.-%
Kieselsand	92 "
weißer Kohlenstoff	3 "

Diese Komponenten werden gleichförmig durchmischt und pulverisiert und dann mit Wasser geknetet und granuliert und getrocknet.

Mittel Nr. 8: Stäubemittel

Verbindung Nr. 8	3 Gew.-%
weißer Kohlenstoff	2 "
Kaolin	95 "

Diese Komponenten werden durchmischt und pulverisiert.

Die herbizide Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde getestet.

Testversuch 1:

Zu diesem Test wurden Nutzpflanzen und Hochlandunkräuter herangezogen. Es erfolgte eine Bodenbehandlung (Pre-Emergenz-Behandlung oder Pre-Germinations-Behandlung).

Es wird jeweils ein Topf mit 600 cm² mit Hochlanderde gefüllt und Samen von Weizen, Gerste, Soyabohnen, Rettich,

Panicum crus-galli und *Digitaria sanguinalis* wurden in einer Tiefe von 0,5 cm eingesäht. Es wurde jeweils ein emulgierbares Konzentrat nach der Methode des Mittels Nr. hergestellt und mit Wasser verdünnt, um die spezifische Konzentration für die Anwendung von 1 Klit./ha einzustellen. Die verdünnte Lösung wird gleichförmig auf die Bodenoberfläche gesprüht. 20 Tage nach der Behandlung werden die herbiziden Effekte und die Phytotoxizität in Bezug auf die Nutzpflanzen untersucht und folgendermaßen bewertet:

Herbizider Effekt oder Phytotoxizität:

- 10 : vollständige Wachstumsunterdrückung
- 9 : 90 - 100 % Wachstumsunterdrückung
- 8 : 80 - 90 % "
- 7 : 70 - 80 % "
- 6 : 60 - 70 % "
- 5 : 50 - 60 % "
- 4 : 40 - 50 % "
- 3 : 30 - 40 % "
- 2 : 20 - 30 % "
- 1 : 0 - 20 % "
- 0 : kein herbizider Effekt

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

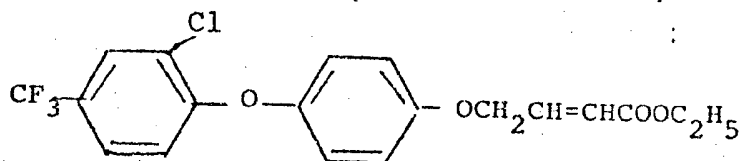
In der Tabelle werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Wh.: Weizen	Bar.: Gerste
So.: Soyabohne	Ra.: Rettich
B.G.: <i>Panicum crus galli</i> L.	
Cr. G.: <i>Digitaria sanguinalis</i> SCOPOLI	

Tabelle 1
Ergebnisse der Pre-Emergenz-Bodenbehandlung (Topf-Test)

Wirkstoff (kg/ha)	Dosis	Wh.	Bar.	So.	Ra.	B.G.	Cr.G.
Verbindung Nr. 1	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 2	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 3	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 4	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 5	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 6	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 7	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 8	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 9	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Verbindung Nr. 10	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	10 10	10 10
Vergleichsverbindung A	0,5 0,25	0 0	0 0	0 0	0 0	5 1	6 3

Vergleichsverbindung (A):



Die Ergebnisse mit den Verbindungen Nr. 11 bis Nr. 26 entsprechen im wesentlichen denjenigen der Verbindungen Nr. 1 bis Nr. 10.

Testversuch Nr. 2:

Bei einer Pre-Emergenz-Bodenbehandlung werden Nutzpflanzen und Hochlandunkräuter eingesetzt. Es wird jeweils ein Polyäthylentopf mit 2000 cm² mit Hochlanderde gefüllt und Samen von Reis, Mais, Weizen, Soyabohnen, Baumwolle, Rettich, *Panicum crus-galli* L., *Digitaria sanguinalis* SCOPOLI, *Alopecurus aequalis* SOBOLEWSKI var. *amurensis* OHWI, *Sorghum halepense*, *Chenopodium album* L. var. *centorubrum* MAKINO eingesäht und zwar 25 Samen je Pflanze, und zwar in einer Tiefe von 0,5 cm. Es wird jeweils ein emulgierbares Konzentrat nach dem Verfahren des Mittels Nr. 2 hergestellt und mit Wasser verdünnt, so daß man 0,25, 0,125 und 0,0625 kg/ha des Wirkstoffs erhält und die verdünnte Lösung wird gleichförmig auf die Oberfläche des Bodens in einer Menge von 200 ml/Topf gesprüht.

20 Tage nach der Behandlung wird der herbizide Effekt untersucht und die Phytotoxizität der Nutzpflanzen wird untersucht und wie oben beschrieben bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Ric.:	Reis
Mai.:	Mais
Wh.:	Weizen
So.:	Soyabohnen
Cot.:	Baumwolle
Ra.:	Rettich
B.G.:	<i>Panicum crus-galli</i> L.
Cr.G.:	<i>Digitaria sanguinalis</i> SCOPOLI
D.F.:	<i>Alopecurus aequalis</i> SOBOLEWSKI var. <i>amurensis</i> OHWI
J.G.:	<i>Sorghum halepense</i>
G.F.:	<i>Chenopodium album</i> Linnaeus var. <i>centorubrum</i> MAKINO

Tabelle 2
Ergebnisse der Pre-Emergenz-Bodenbehandlung (Topftest)

Wirkstoff (kg/ha)	Dosis	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
Verbindung Nr. 1	0,25	8	6	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	7	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	2	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
Verbindung Nr. 2	0,25	8	7	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	6	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	3	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
Verbindung Nr. 3	0,25	6	4	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	9	10	10	10	0
Verbindung Nr. 4	0,25	4	3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	2	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
Verbindung Nr. 5	0,25	6	2	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	4	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	1	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
Verbindung Nr. 6	0,25	3	3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	8	6	8	8	0
Verbindung Nr. 7	0,25	6	1	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	1	0	0	0	0	0	8	10	10	10	0
Verbindung Nr. 8	0,25	5	3	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,125	2	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	0,0625	0	0	0	0	0	0	9	10	10	9	0

Mit den Verbindungen Nr. 11 bis Nr. 26 werden Ergebnisse erzielt, welche im wesentlichen denjenigen der Verbindungen 1 bis 10 gleichen.

Testversuch Nr. 3:

Es wird eine Blattbehandlung von Nutzpflanzen und Hochlandunkräutern durchgeführt (Post-Emergenz-Behandlung oder Post-Germinations-Behandlung). Es wird jeweils ein Topf mit 600 cm² Oberfläche mit Hochlanderde gefüllt und Samen von Weizen, Gerste, Soyabohnen, Rettich, *Panicum crus-galli* L. und *Digitaria Sanguinalis* SCOPOLI werden eingesäht. Ferner stellt man jeweils ein emulgierbares Konzentrat gemäß dem Verfahren des Mittels Nr. 2 her. Dieses wird mit Wasser verdünnt, um die spezifische Konzentration der Verbindung einzustellen. Die verdünnte Lösung wird gleichförmig in einer Menge von 1 Kl/ha aufgesprüht, sobald die Gramineen-Unkräuter das 2- bis 2,5-blättrige Stadium erreicht haben und sobald breitblättrige Unkräuter das erste Divergenz-Stadium erreicht haben. 15 Tage nach dieser Behandlung werden die herbiziden Effekte und die Phytotoxizität an den Nutzpflanzen untersucht und wie oben angegeben bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In der Tabelle werden folgende Abkürzungen verwendet:

Wh.:	Weizen
Bar.:	Gerste
So.:	Soyabohnen
Ra.:	Rettich
B.G.:	<i>Panicum crus-galli</i> L.
Cr.G.:	<i>Digitaria sanguinalis</i> SCOPOLI

Tabelle 3

Ergebnisse der Blattbehandlung. (Topf-Test)

Wirkstoff	Konz. (ppm)	Wh.	Bar.	So.	Ra.	B.G.	Cr.G.
Verbindung Nr.1	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.2	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.3	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.4	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.5	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.6	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.7	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.8	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.9	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Verbindung Nr.10	500	0	0	0	0	10	10
	250	0	0	0	0	10	10
Vergleichs-Verb. (A)	500	0	0	0	0	4	5
	250	0	0	0	0	1	2
Vergleichs-Verb. (B)	500	0	0	0	0	3	4
	250	0	0	0	0	1	1
Vergleichs-Verb. (C)	500	0	0	0	0	3	3
	250	0	0	0	0	1	2
Vergleichs-Verb. (D)	500	0	0	0	0	2	2
	250	0	0	0	0	0	1

Die Vergleichsverbindungen (A), (B), (C) und (D) entsprechen denen des Versuchs 2.

Die Ergebnisse mit den Verbindungen 1 bis 10 entsprechen weitgehend den Ergebnissen mit den Verbindungen 11 bis 26.

Testversuch 4:

Es erfolgt eine Post-Emergenz-Blattbehandlung von Nutzpflanzen und Hochlandunkräutern. Jeweils ein Polyäthylen-topf mit einer Größe von 2000 cm² wird mit Hochlanderde gefüllt und Samen von Reis, Mais, Weizen, Soyabohnen, Baumwolle, Rettich, *Panicum crus-galli* L., *Digitaria sanguinalis* SCOPOLI, *Alopecurus aequalis* SOBOLOWSKI var. *armurensis* OHWI, *Sorghum halepense* und *Chenopodium album* L. var. *centrorobrum* MAKINO werden eingesäht, und zwar 25 Samen je Pflanze. Es wird jeweils ein emulgierbares Konzentrat nach dem Verfahren des Mittels Nr. 2 hergestellt und mit Wasser verdünnt, so daß man eine Konzentration von 125, 62,5 und 31,25 ppm erhält und diese verdünnten Lösungen werden gleichförmig in einer Menge von 200 ml pro Topf aufgesprüht, wenn die Pflanzen das 2-bis 4-blättrige Stadium erreicht haben. 10 Tage nach der Behandlung wird der herbizide Effekt und der Phytotoxizitätseffekt in Bezug auf die Nutzpflanzen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es werden die gleichen Abkürzungen verwendet, wie bei Versuch 2.

Tabelle 4
Ergebnisse der Post-Emergenz-Blattbehandlung (Topf-Test)

Wirkstoff	Konz. (ppm)	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
Verbindung Nr. 1	125 62,5 31,25	8 2 0	4 2 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 10 9	10 10 10	10 10 10	10 10 10	0 0 0
Verbindung Nr. 2	125 62,5 31,25	8 3 0	5 2 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 10 10	10 10 9	10 10 10	10 10 9	0 0 0
Verbindung Nr. 3	125 62,5 31,25	3 0 0	2 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 10 10	10 10 10	10 10 10	10 10 10	0 0 0
Verbindung Nr. 4	125 62,5 31,25	0 0 0	2 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 10 8	10 10 9	10 10 10	10 10 10	0 0 0
Verbindung Nr. 5	125 62,5 31,25	4 0 0	2 1 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 10 8	10 10 9	10 10 9	10 10 10	0 0 0
Verbindung Nr. 6	125 62,5 31,25	0 0 0	4 2 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 8 4	10 7 5	10 8 7	10 10 8	0 0 0
Verbindung Nr. 7	125 62,5 31,25	4 2 0	1 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 10 10	10 10 9	10 10 10	10 10 10	0 0 0
Verbindung Nr. 8	125 62,5 31,25	6 2 0	4 1 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	10 10 10	10 10 8	10 10 10	10 10 8	0 0 0

Fortsetzung Tabelle 4

Wirkstoff	Konz. (ppm)	Ric.	Mai.	Wh.	So.	Cot.	Ra.	B.G.	Cr.G.	D.F.	J.G.	G.F.
Verbindung Nr.9	125	3	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	9	9	10	0
Verbindung Nr.10	125	5	4	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	62,5	1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	10	8	10	8	0
Vergl.-Verb.(A)	125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vergl.-Verb.(B)	125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vergl.-Verb.(C)	125	0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	31,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vergl.-Verb.(D)	125	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
	62,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	31,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Es werden die Vergleichsverbindungen (A), (B), (C) und (D) gemäß Testversuch 2 eingesetzt.

Die Ergebnisse mit den Verbindungen 1 bis 10 entsprechen weitgehend den Ergebnissen mit den Verbindungen 11 bis 26.

Regenbeständigkeitstest:

Unkräuter:

Panicum crus-galli L.:	3,8- bis 4-blättriges Stadium 21 - 25 cm
Digitaria sanguinalis SCOPOLI:	5 bis 3,5-blättriges Stadium 5 bis 10 cm.

Wirkstoff:

Nach dem Verfahren des Mittels Nr. 2 erhält man ein emulgierbares Konzentrat, wobei man den Wirkstoff Nr. 2 einsetzt.

Berechnungsbedingungen:

Die Pflanzen werden künstlich während jeweils 20 min beregnet, und zwar 30 min, 3 h, 6 h oder 24 h nach der Behandlung, und zwar mit einer Gesamtregenmenge von 5 mm.

Testverfahren:

Eine Lösung des Wirkstoffs der spezifischen Konzentration wird gleichförmig aufgesprüht und zwar in einer Menge von 100 l/10 a. Sodann werden die Pflanzen mit einer Berechnungseinrichtung gemäß den oben angegebenen Berechnungsbedingungen künstlich beregnet.

Beobachtung:

Die herbiziden Effekte werden 15 Tage nach der Behandlung bewertet und mit Bereichen verglichen, welche nicht beregnet wurden.

Testergebnisse:

Einen Index des herbiziden Effekts von 5 beobachtet man bei der Beregnung 30 min nach der Behandlung mit 500 ppm im Falle von Panicum crus-galli L.. Im Falle der Beregnung 3 h nach Behandlung oder eine längere Zeit nach Behandlung oder im Falle des Unterbleibens einer Beregnung erhält man

einen Index des herbiziden Effekts von 5 bis dem gleichen Unkraut. Dabei wird ebenfalls eine Behandlung mit 500 ppm der Lösung vorgenommen.

Bei *Digitaria sanguinalis* SCOPOLI erhält man nach einer Behandlung mit 100 ppm der Lösung in allen Fällen der Beregnung und auch im Falle des Unterbleibens der Beregnung einen Index des herbiziden Effekts von 2,5. Daher ist die Regenbeständigkeit des applizierten Wirkstoffs äußerst hoch.

Die herbiziden Effekte wurden mit den Verbindungen Nr. 1 bis 10 unter Hochlandbedingungen getestet, und zwar mit *Sorghum halepense*, Bermuda-Gras (*Cynodon dactylon*) und anderen Gramineen-Unkräutern, wie Crab-Gras (*Digitaria adscendens*) und *Panicum crus-galli* L. Ferner werden Soyabohnensamen gesät. Man läßt die Pflanzen natürlich wachsen. Am 21. Tag erfolgt ein Besprühen mit einer jeweiligen Lösung des Wirkstoffs in einer Menge von 500 l/ha. Die Unkräuter und die Soyabohnenpflanzen haben dabei das folgende Wuchsstadium:

Soyabohne:	2-blättriges Stadium
<i>Sorghum halepense</i> :	2,5- bis 4-blättriges Stadium
Bermuda-Gras:	5- bis 6-blättriges Stadium
<i>Digitaria sanguinalis</i> SCOPOLI:	3,5- bis 5-blättriges Stadium
<i>Panicum crus-galli</i> L.:	3,5- bis 4-blättriges Stadium

Man erzielt ausgezeichnete herbizide Effekte ohne jegliche Phytotoxizität bei Soyabohnen.

Ferner wurden die herbiziden Effekte der Verbindungen Nr. 1, 2, 3 und 6 unter Hochlandbedingungen getestet, und zwar an Torpedo-Gras, *Paspalum*-Gras und anderen Gramineen-Unkräutern, wie *Digitaria sanguinalis* SCOPOLI und *Panicum crus-galli* LINNAEUS. Man läßt die Unkräuter bis zum 21. Tag nach dem Säen von Bauwollensamen natürlich wachsen. Sodann sprüht man jeweils eine Lösung des Wirkstoffs in einer

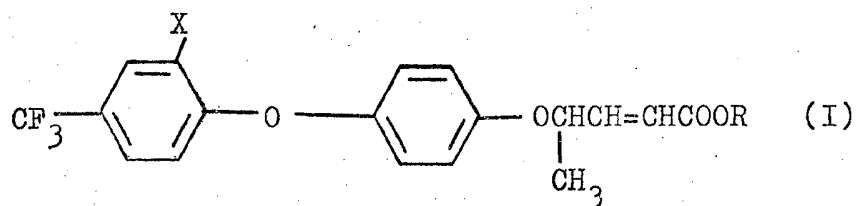
Menge von 500 l/ha auf. Die Unkräuter und die Baumwolle haben dabei das folgende Wuchsstadium:

Baumwolle:	2-blättriges Stadium
Torpedo-Gras: (Panicum repens L.)	3,5 bis 4-blättriges Stadium
Paspalum-Gras: (Paspalum conjugatum BERG)	3- bis 4-blättriges Stadium
Digitaria sanguinalis SCOPOLI:	3,5- bis 4-blättriges Stadium
Panicum crus-galli LINNAEUS:	3,5- bis 4-blättriges Stadium

Die herbiziden Effekte sind ausgezeichnet. Es wird gegenüber Baumwolle keinerlei Phytotoxizität beobachtet.

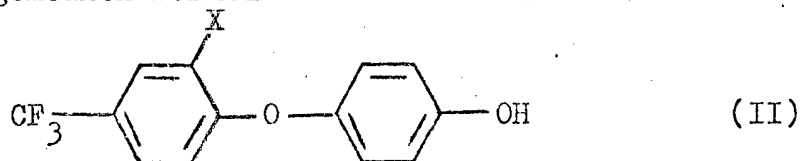
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung eines Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivats der folgenden allgemeinen Formel

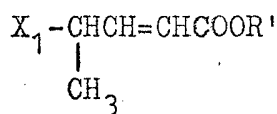


wobei X ein Wasserstoff- oder Halogenatom bedeutet und wobei R eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl- oder Alkinyll-Gruppe bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) ein Trifluormethylphenoxyphenol-Derivat der folgenden allgemeinen Formel

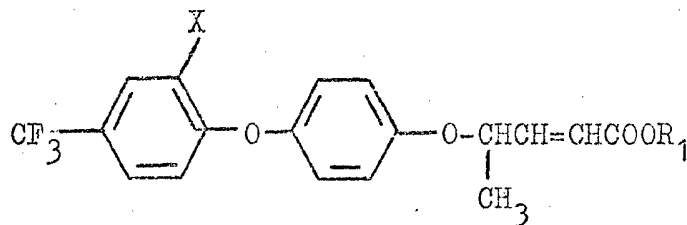


mit einem γ -Halogenacrylsäure-Derivat der folgenden allgemeinen Formel



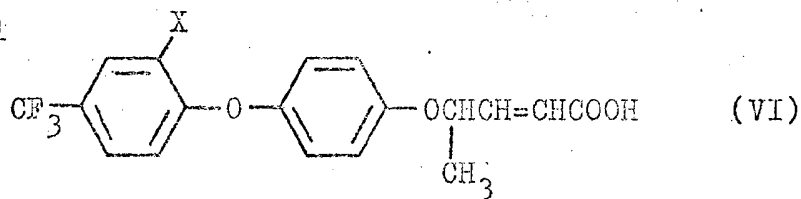
wobei X_1 für ein Halogenatom und wobei R' für R oder für ein Wasserstoffatom steht, in Anwesenheit einer Base umgesetzt, worauf man gegebenenfalls die Säureform in die entsprechende Esterform umwandelt, wenn R' ein Wasserstoffatom bedeutet, oder

- b) ein Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivat der Formel



wobei R_1 von R verschieden ist und eine Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkenyl-, Halogenalkenyl- oder Alkinyl-Gruppe bedeutet, mit einem Alkohol der Formel ROH umgesetzt.

2. Verfahren nach Punkt 1 a, dadurch gekennzeichnet, daß man das im Falle $R'=H$ erhaltene Trifluormethylphenoxyphenoxycrotonsäure-Derivat der folgenden allgemeinen Formel

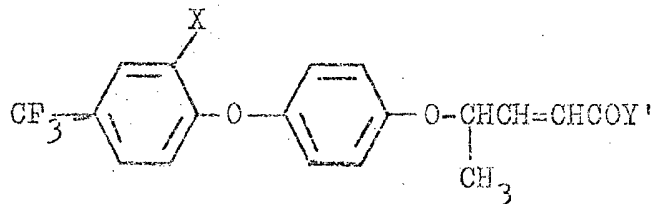


mit einem Alkohol der Formel



in Anwesenheit eines Dehydratisierungsmittels umgesetzt.

3. Verfahren nach Punkt 1 a, dadurch gekennzeichnet, daß man das im Falle $R'=H$ erhaltene Produkt über das Säurehalogenid der Formel



wobei Y' ein Halogenatom bedeutet mit einem Alkohol der Formel ROH in die Esterform umwandelt.