



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 125/075
A 01 N 47/22



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

PATENTSCHRIFT A5

11

639 946

21 Gesuchsnummer: 4058/79

73 Inhaber:
Schering Aktiengesellschaft, Berlin & Bergkamen,
Berlin 65 (DE)

22 Anmeldungsdatum: 30.04.1979

30 Priorität(en): 02.05.1978 DE 2819748

72 Erfinder:
Dr. Friedrich Arndt, Berlin 28 (DE)
Dr. Gerhard Boroschewski, Berlin 27 (DE)

24 Patent erteilt: 15.12.1983

45 Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1983

74 Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

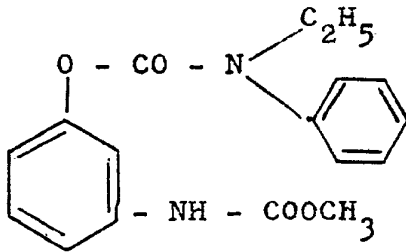
54 N-Aethylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylaminophenyl)-ester, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung sowie diese enthaltendes selektives herbizides Mittel.

57 In der neuen Verbindung N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylaminophenyl)-ester besitzt man einen Wirkstoff mit selektiven herbiziden Eigenschaften. Es werden verschiedene Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbindung beschrieben.

Der Wirkstoff zeichnet sich durch ein breites Wirkungsspektrum und neue Einsatzmöglichkeiten in Baumwoll-, Reis- und Erdnusskulturen aus.

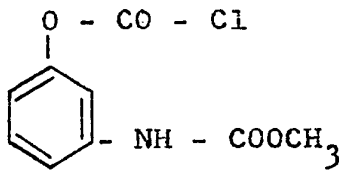
PATENTANSPRÜCHE

1. N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester der Formel

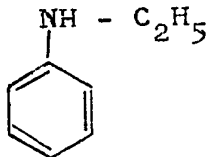


2. Verfahren zur Herstellung von N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Chlorameisensäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester der Formel

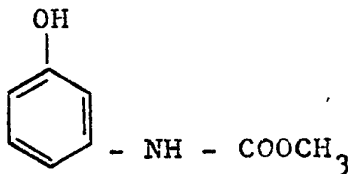


mit N-Äthylanilin der Formel

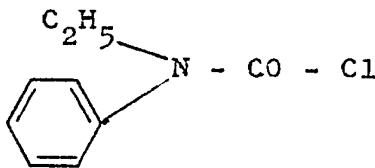


in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt, oder

b) 3-Hydroxy-carbanilsäuremethylester der Formel

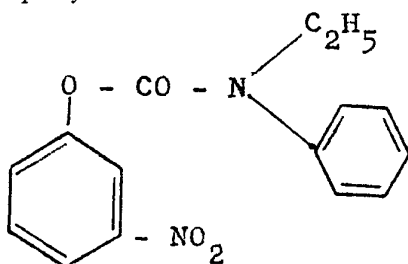


in Gegenwart einer tertiären organischen Base oder als Alkalisalze mit der Verbindung der Formel

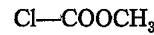


bei Temperaturen von 0° bis 100°C reagieren lässt.

3. Verfahren zur Herstellung von N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man N-Äthylcarbanilsäure-3-nitrophenylester der Formel



katalytisch zum entsprechenden Amin hydriert und anschliessend mit Chlorameisensäuremethylester der Formel



in Gegenwart eines Säureakzeptors zu dem gewünschten Verfahrensprodukt umsetzt und dieses isoliert.

5 4. Selektives herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino)-phenylester in Mischung mit Träger und/oder Hilfsstoffen.

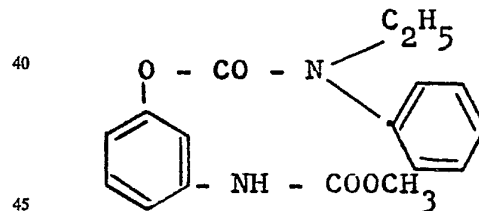
5. Selektives herbizides Mittel nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino)-phenylester, hergestellt nach den Verfahren gemäss Anspruch 2 oder 3.

Die Erfindung betrifft N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung sowie ein selektiv herbizides Mittel enthaltend diese Verbindung insbesondere zur Bekämpfung von Unkräutern in Baumwoll-, Erdnuss- und Reiskulturen.

Carbanilsäurederivate mit selektiver herbizider Wirkung sind bereits bekannt (DE-PS 1 567 151). Praxisbekannte Wirkstoffe dieser Art, nämlich Methyl-N-(3-[(3-methylphenyl)-carbamoyloxy]-phenyl)-carbamate (Phenmedipham), zeigen gegenüber Beta-Rüben eine hervorragende Selektivität, besitzen jedoch darüber hinaus nur ein enges Wirkungsspektrum.

Die vorliegende Erfindung hat daher die Aufgabe, ein selektives herbizides Mittel zu schaffen, welches ein breites Wirkungsspektrum besitzt und in anderen landwirtschaftlichen Kulturen, wie Baumwolle, Erdnuss und Reis, eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Mittel gelöst, das gekennzeichnet ist durch einen Gehalt an N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester der Formel



als Wirkstoff.

Seine herbizide Wirkung erstreckt sich auf viele Pflanzengattungen, wie zum Beispiel Valerianella, Portulaca, Papaver, Kochia, Solanum, Escholtzia, Euphorbia, Brassica, Datura, Ipomea, Setaria, Echinochloa, Digitaria, Stellaria, Senecio, Matricaria, Lamium, Contaurea, Amaranthus und Polygonum.

Die Aufwandmengen für eine selektive Unkrautbekämpfung betragen etwa 0,5 bis 5 kg Wirkstoff/ha.

Die erfindungsgemässe Verbindung lässt sich im Gegensatz zu den bekannten konstitutionsanalogen Wirkstoffen in den angegebenen Aufwandmengen überraschenderweise statt in Rüben in anderen Kulturen, wie Baumwolle, Erdnuss, Reis und anderen, ohne deren Schädigung anzuwenden, was von grosser wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Die erfindungsgemässe Verbindung kann entweder allein oder mit anderen Wirkstoffen angewendet werden.

Je nach dem gewünschten Zweck bieten sich als Mischungspartner zum Beispiel die folgenden herbiziden Wirkstoffe an, die gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung der erfindungsgemässen Verbindung zugesetzt werden können:

substituierte Anline,
 Aryloxy-carbonsäuren sowie deren Salze, Ester
 und Amide,
 Äther,
 Arsonsäuren sowie deren Salze, Ester und
 Amide,
 Benzimidazole,
 Benzisothiazole,
 Benzthiadiazinondioxyde,
 Benzoxazine,
 Benzoxazinone,
 Benzthiazole,
 Benzthiadiazole,
 Biurete,
 Chinoline,
 Carbamate,
 aliphatische Carbonsäuren sowie deren Salze,
 Ester und Amide,
 aromatische Carbonsäuren sowie deren Salze,
 Ester und Amide,
 Carbamoylalkyl-thio-dithiophosphate,
 Chinazoline,
 Cycloalkylamidocarbonthiolsäuren sowie de-
 ren Salze, Ester und Amide,
 Cycloalkylcarbonamido-thiazole,
 Dicarbonsäuren sowie deren Salze, Ester und
 Amide,
 Dihydrobenzofuranylsulfonate,
 Disulfide,
 Dipyridyliumsalze,
 Dithiocarbamate,
 Dithiophosphorsäuren sowie deren Salze,
 Ester und Amide,
 Harnstoffe,
 Hexahydro-1H-carbothioate,
 Hydantoine,
 Hydrazide,
 Hydrzoniumsalze,
 Isoxazolpyrimidone,
 Imidazole,
 Isothiazolpyrimidone,
 Ketone,
 Naphthochinone,
 aliphatische Nitrile,
 aromatische Nitrile,
 Oxadiazole,
 Oxadiazinone,
 Oxadiazolidindione,
 Oxadiazindione,
 Phenole, sowie deren Salze und Ester,
 Phosphonsäuren sowie deren Salze, Ester
 und Amide,
 Piperidine,
 Pyrazole,
 Pyrazolalkyl-carbonsäuren sowie deren Salze,
 Ester und Amide,
 Pyrazoliumsalsze,
 Pyrazoliumalkylsulfate,
 Pyridazine,
 Pyridazone,
 Pyridincarbonsäuren sowie deren Salze, Ester
 und Amide,
 Pyridine,
 Pyridincarboxylate,
 Pyridinone,
 Pyrimidone,
 Pyrrolidincarbonsäuren sowie deren Salze,
 Ester und Amide,

substituierte Pyrrolidine,
 Arylsulfonsäuren sowie deren Salze, Ester
 und Amide,
 Styrole,
 Tetrahydro-oxadiazindione,
 Tetrahydromethanoindene,
 Tetrahydro-diazol-thione,
 Tetrahydro-thiadiazin-thione,
 Tetrahydro-thiadiazoldione,
 Thiadiazole,
 aromatische Thiocarbonsäureamide,
 Thiocarbonsäuren sowie deren Salze, Ester
 und Amide,
 Thiolcarbamate,
 Thiophosphorsäuren sowie deren Salze, Ester
 und Amide,
 Triazine,
 Triazole,
 Urcile und
 Uretidindione.

Ausserdem können auch andere Zusätze verwendet wer-
 den, zum Beispiel nicht phytotoxische Zusätze, die bei Her-
 biziden eine synergistische Wirkungssteigerung ergeben,
 wie Netzmittel, Emulgatoren, Lösungsmittel und ölige Zu-
 sätze.

Zweckmässig wird die erfindungsgemässe Verbindung
 oder deren Mischung mit anderen herbiziden Wirkstoffen
 in Form von Zubereitungen, wie Pulvern, Streumitteln,
 Granulaten, Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen, un-
 ter Zusatz von flüssigen und/oder festen Trägerstoffen bzw.
 Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls von Netz-, Haft-,
 Emulgier- und/oder Dispergierhilfsmitteln, angewandt.

Geeignete flüssige Trägerstoffe sind zum Beispiel Was-
 ser, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie
 Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexanon, Isophoron, Dimethyl-
 sulfoxyd, Dimethylformamid, weiterhin Mineralölfraktio-
 nen.

Als feste Trägerstoffe eignen sich Mineralerden, zum
 Beispiel Tonsil, Silicagel, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalk-
 stein, Kieselsäure und pflanzliche Produkte, zum Beispiel
 Mehle.

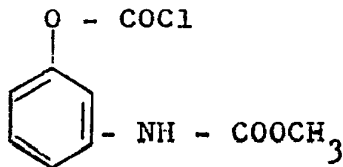
An oberflächenaktiven Stoffen sind zu nennen: zum
 Beispiel Calciumligninsulfonat, Polyoxyäthylenalkyl-phe-
 nyläther, Naphthalinsulfonsäuren und deren Salze, Phenol-
 sulfonsäuren und deren Salze, Formaldehydkondensate,
 Fettalkoholsulfate sowie substituierte Benzolsulfonsäuren
 und deren Salze.

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

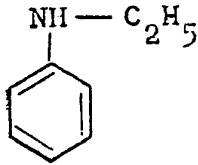
Die Ausbringung der Mittel kann in üblicher Weise er-
 folgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühe-
 mengen von etwa 100 bis 1000 Liter/ha. Eine Anwendung
 des Mittels im sogenannten «Low-Volume-» und «Ultra-
 Low-Volume-Verfahren» ist ebenso möglich wie ihre Appli-
 kation in Form von sogenannten Mikrogranulaten.

Die bisher nicht literaturbekannte Verbindung lässt sich
 zum Beispiel herstellen, indem man

a) Chlorameisensäure-(3-methoxycarbonylaminophenyl)-
 -ester der Formel

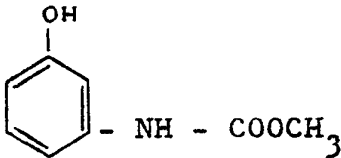


mit N-Äthylanilin der Formel

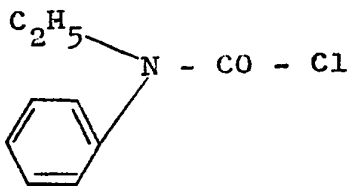


in Gegenwart eines Säureakzeptors, zum Beispiel unter Zusatz von überschüssigem Amin oder einer anorganischen Base, wie zum Beispiel Natronlauge, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, oder einer tertiären organischen Base, wie zum Beispiel Triäthylamin, umgesetzt oder

b) 3-Hydroxy-carbanilsäuremethylester der Formel

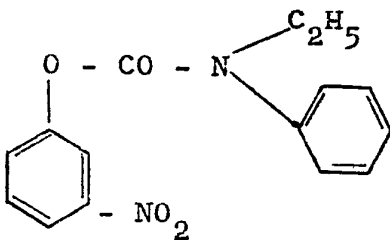


in Gegenwart einer tertiären organischen Base, wie zum Beispiel Triäthylamin oder Pyridin, oder als Alkalisalz mit N-Äthyl-N-phenyl-carbamoylchlorid der allgemeinen Formel



bei Temperaturen von 0°-100°C reagieren lässt oder

c) N-Äthylcarbanilsäure-3-nitrophenylester der Formel



katalytisch, zum Beispiel unter Verwendung von Nickel in Methanol, zum entsprechenden Amin hydriert und anschliessend mit Chlorameisensäuremethylester der Formel



in Gegenwart eines Säureakzeptors, zum Beispiel einer anorganischen Base, wie Natronlauge, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat, oder einer tertiären organischen Base, wie zum Beispiel Triäthylamin, zu dem gewünschten Verfahrensprodukt umgesetzt und dieses darauf in üblicher Weise isoliert.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindung.

Beispiel 1

Eine Lösung von 18,2 g (0,15 Mol) N-Äthylanilin in 50 ml Essigsäureäthylester wird mit 50 ml Wasser versetzt. Anschliessend wird unter Rühren eine Lösung von 34,4 g (0,15 Mol) Chlorameisensäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester in 100 ml Essigsäureäthylester und gleichzeitig eine Lösung von 20,7 g (0,15 Mol) Kaliumcarbonat in 70 ml Wasser eingetropf, wobei die Temperatur durch Kühlung bei 10-15°C gehalten wird. 30 Minuten wird unter Eiskühlung nachgerührt. Dann wird die organische Phase abgetrennt und bei 0°C mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird unter vermindertem Druck eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert aus Isopropyläther/Pentan.

15 Ausbeute: 36,2 g = 76,8% der Theorie
N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester
Fp.: 110-110,5°C
20 berechnet: C 64,96% H 5,77% N 8,91%
gefunden: C 64,93% H 6,08% N 9,08%

Beispiel 2

25 Das aus 16,7 g (0,1 Mol) 3-Hydroxycarbonylbenzamide-methylester und Natriummethylat (aus 2,3 g Natrium) in absolutem Methanol hergestellte Natriumsalz wird nach gründlicher Entfernung des Methanols im Vakuum in 100 ml trockenem Methyl-isobutylketon aufgeschlämmt. Unter Rühren wird eine Lösung von 18,4 g (0,1 Mol) N-Äthyl-N-phenylcarbamoylchlorid in ca. 80 ml Methylisobutylketon eingetropf, wobei die Temperatur auf ca. 30°C ansteigt. Anschliessend wird eine Stunde bei 70°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit etwa 200 ml Essigsäureäthylester versetzt und bei 0°C mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert aus Isopropyläther/Pentan.

40 Ausbeute: 27,3 g = 87% der Theorie
N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-phenyl)-ester
Fp.: 110-110,5°C

Beispiel 3

a) 46,0 g (0,16 Mol) N-Äthylcarbanilsäure-(3-nitrophenyl)-ester werden in 400 ml Tetrahydrofuran mit 5 g Raney-Nickel bei 20-25°C hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Raney-Nickel wird unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand aus Essigsäureäthylester/Pentan umkristallisiert.

55 Ausbeute: 25,4 g = 62% der Theorie
N-Äthylcarbanilsäure-(3-aminophenyl)-ester
Fp.: 68-70°C

b) 25 g (0,0975 Mol) N-Äthylcarbanilsäure-(3-amino-phenyl)-ester werden in wenig Essigsäureäthylester gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Wasser und 4,0 g (0,1 Mol) Magnesiumoxid werden unter Rühren und Kühlung auf 10-15°C 9,2 g (0,0975 Mol) Chlorameisensäuremethylester eingetropf. 30 Minuten wird bei 15° nachgerührt, dann die organische Phase abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat unter vermindertem Druck eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert aus Isopropyläther/Pentan.

Ausbeute: 27,9 g = 91% der Theorie
 N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxycarbonylamino-
 phenyl)-ester
 Fp.: 110-110,5°C

Die erfindungsgemässe Verbindung ist löslich in Aceton, Cyclohexanon, Methylenchlorid, Essigsäureäthylester und Dimethylformamid. Sie ist unlöslich in Wasser und Benzin.

Das folgende Beispiel dient zur Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten für die erfindungsgemässe Verbindung.

Beispiel 4

Die nachfolgend aufgeführten Pflanzen wurden im Gewächshaus im Nachaufverfahren mit einer Aufwandmenge von 1 kg Wirkstoff/ha behandelt. Als Vergleichsmittel diente Phenmedipham. Die Pflanzen befanden sich im Jugendstadium. Die applizierte Flüssigkeitsmenge entsprach 500 l/ha. Die Mittel wurden als wässrige Emulsion ausgebracht. Nach 14 Tagen wurde der Behandlungserfolg bonitiert.

0 = totale Vernichtung
 10 = keine Schädigung

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, erzielte die erfindungsgemässe Verbindung bei guter Verträglichkeit für Kulturpflanzen eine gute Unkrautwirkung, während das Vergleichsmittel bei geringerer Wirkung die Kulturpflanze stark schädigte.

5	Polygonum	0	0	0
	Digitaria	0	0	8
5	Echinochloa	0	0	10
	Amaranthus	0	0	10
	Centarea	0	0	3
10	Lanium	0	0	0
	Setaria	0	0	3
15	Ipomea	0	0	0
	Datura	0	0	0
20	Brassica	0	0	0
	Euphorbia	0	0	3
	Escholtzia	0	0	1
25	Solanum	0	0	3
	Kochia	0	0	2
30	Papaver	0	0	1
	Portulaca	0	0	0
	Matricaria	0	0	5
35	Valerianella	0	0	0
	Senecio	0	0	0
40	Stellaria	0	0	0
	Reis	10	8	10
45	Erdnuss	10	8	10
	Baumwolle	10	2	10
50				
55				
60	Erfindungsgemässe Verbindung			
	N-Äthylcarbanilsäure-(3-methoxy- carbonylamino-phenyl)-ester			
	Vergleichsmittel			
	Phenmedipham			
	Unbehandelt			
65				