



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
 BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① **CH 653 678 A5**

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

⑤ Int. Cl.4: **C 07 D 307/20**
C 07 D 309/12
A 01 N 43/08
A 01 N 43/16

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑲ Gesuchsnummer: 793/83

⑦ Inhaber:
 Velsicol Chemical Corporation, Chicago/IL (US)

⑳ Anmeldungsdatum: 11.02.1983

㉑ Priorität(en): 24.02.1982 US 351697

⑧ Erfinder:
 Wu, Frank, Libertyville/IL (US)

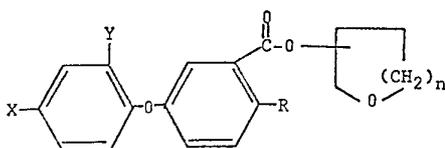
㉒ Patent erteilt: 15.01.1986

㉓ Patentschrift
 veröffentlicht: 15.01.1986

⑨ Vertreter:
 E. Blum & Co., Zürich

⑤ Heterocyclische Ester der Phenoxybenzoesäure, diese enthaltende herbizide Zusammensetzung und Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern.

⑥ Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel



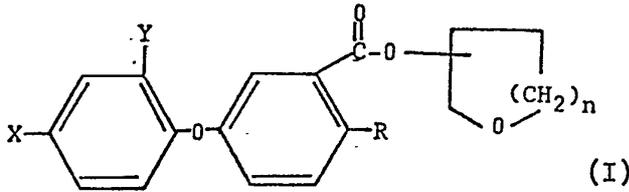
worin

- X Halogen oder Trifluormethyl ist,
- Y Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano bedeutet,
- R Nitro, Alkylthio, Halogen oder Cyano ist und
- n 1 oder 2 ist.

Diese Verbindungen besitzen eine herbizide Wirksamkeit und sie werden in herbiziden Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verbindung der Formel I



in welcher

X ein Halogenatom oder der Trifluormethylrest ist,
Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe bedeutet,
R für eine Nitrogruppe, eine Alkylthiogruppe, ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe steht und
n die ganze Zahl 1 oder 2 bedeutet.

2. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-benzoesäure ist.

3. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-brom-4-trifluormethylphenoxy)-benzoesäure ist.

4. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-nitro-4-trifluormethylphenoxy)-benzoesäure ist.

5. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-cyano-4-trifluormethylphenoxy)-benzoesäure ist.

6. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der 3-Tetrahydrofurylester der 2-Methylthio-5-(4-trifluormethylphenoxy) benzoesäure ist.

7. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der 2-Tetrahydropyranylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoesäure ist.

8. Verbindung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der 2-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoesäure ist.

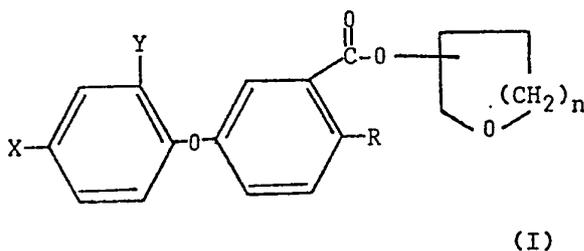
9. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I enthält.

10. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, dass man die Unkräuter oder den Ort, wo diese Unkräuter wachsen, mit einer toxischen Menge der Verbindung der Formel I behandelt.

Die vorliegende Erfindung betrifft heterocyclische Ester der Phenoxyessigsäure, welche in den beiden Benzolringen Substituenten tragen. Überraschenderweise besitzen diese neuen Ester eine herbizide Wirksamkeit.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung herbizide Zusammensetzungen, welche diese heterocyclischen Ester der Phenoxybenzoesäure enthalten und ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern unter Verwendung dieser neuen heterocyclischen Ester der Phenoxybenzoesäure.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind heterocyclische Ester der Phenoxyessigsäure, welche die folgende Formel I



2

aufweisen, in welcher

X ein Halogenatom oder eine Trifluormethylgruppe ist,
Y für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe oder eine Cyanogruppe steht,

R die Bedeutung einer Nitrogruppe, einer Alkylthiogruppe, eines Halogenatoms oder einer Cyanogruppe aufweist und

n für die ganze Zahl 1 oder 2 steht.

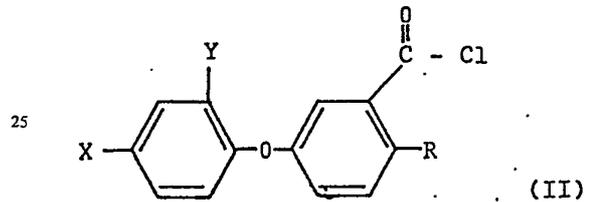
Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I sind diejenigen, in welchen

X ein Chloratom, Bromatom oder die Trifluormethylgruppe ist,

Y die Bedeutung eines Wasserstoffatoms, eines Chloratoms, Bromatoms, einer Nitrogruppe oder einer Cyanogruppe aufweist und

R für eine Nitrogruppe, eine Methylthiogruppe, ein Chloratom, ein Bromatom oder eine Cyanogruppe steht.

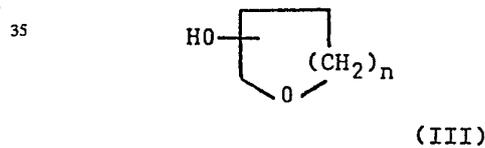
Die erfindungsgemäßen Verbindungen können hergestellt werden, indem man ein reaktives Säurederivat, vorzugsweise ein Säurechlorid der Formel II



in welchem

X, Y und R die gleiche Bedeutung aufweisen wie in Formel I,

mit einem Alkohol der Formel III



in welchem n die ganze Zahl 1 oder 2 bedeutet, umsetzt, und zwar vorzugsweise in Anwesenheit eines Säureakzeptors, beispielsweise eines tertiären Amines.

Die Umsetzung zwischen einem Säurechlorid der Formel II und dem Alkohol der Formel III kann durchgeführt werden, indem man äquimolare Mengen des Säurechlorides und des Alkoholes in einem inerten Reaktionsmedium zusammenbringt, beispielsweise in Toluol. Vorzugsweise wird ein Überschuss über die molare Menge an einem Säureakzeptor eingesetzt, um zu gewährleisten, dass die bei der Reaktion freigesetzte Chlorwasserstoffsäure aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. In typischer Weise wird die Umsetzung durchgeführt, indem man bei Zimmertemperatur reagieren lässt und rührt. Sobald die Umsetzung vollständig ist, kann das gewünschte Produkt gewonnen werden, indem man zunächst das Salz des Säureakzeptors entfernt und dann das Lösungsmittel abdampft, das als Reaktionsmedium verwendet wurde. Das dabei erhaltene Produkt kann entweder so wie es anfällt, verwendet werden, oder es kann nach üblichen Arbeitsverfahren weiter gereinigt werden.

Säurechloride der Formel II, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet sind, können leicht hergestellt werden, indem man die entsprechenden Säuren mit Thionylchlorid umsetzt.

Typische Beispiele für Säuren, die zur Herstellung der Säurechloride der Formel II verwendet werden können, sind die folgenden Säuren:
die 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoesäure,

die 2-Nitro-5-(2,4-dichlorphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Nitro-5-(2-nitro-4-chlorphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Nitro-5-(2-cyano-4-trifluormethylphenoxy)-benzoessäure,
 die 2-Nitro-5-(4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Methylthio-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Chlor-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Brom-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Äthylthio-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Propylthio-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure,
 die 2-Cyano-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure
 und ähnliche Säuren.

Typische Beispiele für Alkohole der Formel III, die zur Herstellung der erfindungsgemässen Ester verwendet werden können, sind die folgenden:

das 3-Hydroxytetrahydrofuran,
 das 3-Hydroxytetrahydropyran,
 das 4-Hydroxytetrahydropyran und ähnliche Hydroxytetrahydrofurane oder Hydroxytetrahydropyrane.

Diejenigen erfindungsgemässen Verbindungen, in welchen die Tetrahydrofuran- oder die Tetrahydropyran-Gruppe an die Carbonsäuregruppierung in der 2-Stellung des Tetrahydrofuranrestes oder Tetrahydropyranrestes gebunden ist, werden vorzugsweise hergestellt, indem man die dem Säurechlorid der Formel II entsprechende Säure mit Dihydrofuran oder 3,4-Dihydropyran umsetzt. Diese Umsetzung kann durchgeführt werden, indem man die Säure und das Dihydrofuran oder Dihydropyran bei Zimmertemperatur in Anwesenheit einer katalytischen Menge an p-Toluolsulfonsäure zusammenbringt. Bei dieser Umsetzung ist die Verwendung eines Überschusses an Pyran oder Furan bevorzugt. Sobald die Reaktion vollständig ist, kann die Mischung gewaschen werden und der Überschuss des Ausgangsmaterials abgedampft werden, wobei man so das erwünschte Produkt erhält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine herbizide Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie als Wirkstoff eine Verbindung der Formel I enthält.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Unkräuter oder den Ort, wo diese Unkräuter wachsen, mit einer toxischen Menge der Verbindung der Formel I behandelt.

Anhand der folgenden Beispiele wird die Herstellung von erfindungsgemässen Verbindungen näher erläutert:

Beispiel 1

Herstellung von 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)benzoylchlorid

80 g an der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure und 80 ml Toluol wurden in ein Reaktionsgefäss gegeben, das mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler ausgestattet ist. Dann setzte man 80 ml an Thionylchlorid langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zu. Sobald die Zugabe vollständig war, erhitzte man die Mischung auf Rückflusstemperatur und rührte noch während einer Stunde weiter. Anschliessend rührte man bei Zimmertemperatur über Nacht. Nach dieser Zeit wurde das Toluol von der Reaktionsmischung abgedampft und man erhielt das erwünschte Produkt in Form eines Öles.

Beispiel 2

Herstellung des 3-Tetrahydrofuryl-esters der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

1,76 g (0,02 Mole) an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml Toluol und 2,0 g (0,02 Mole) an Triäthylamin wurden in ein Reaktionsgefäss aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 7,60 g (0,02 Molen) an 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)-benzoylchlorid in 10 ml Toluol wurde langsam unter Rühren zugesetzt. Nachdem die Zugabe vollständig war, rührte man über Nacht weiter. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und anschliessend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wurde dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein braunes Öl zurückblieb. Dieses Öl wurde mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester plus Toluol als Elutionsmittel verwendete. Das gereinigte Öl wurde mit Äthanol angerieben, wobei man das erwünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure in Form eines weissen Feststoffes erhielt, der einen Schmelzpunkt von 55 °C besass.

Beispiel 3

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylestes der 2-Nitro-5-(2-bromo-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml an Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin wurden in ein Reaktionsgefäss aus Glas gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet war. Eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Nitro-5-(2-bromo-4-trifluormethylphenoxy) benzoylchlorid in 20 ml Toluol wurde langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die Zugabe vollständig war, rührte man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und anschliessend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wurde dann unter vermindertem Druck das Lösungsmittel abgedampft, wobei ein Rückstand verblieb. Dieser Rückstand wurde mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester und Toluol als Elutionsmittel verwendete. Man erhielt das erwünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-bromo-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 4

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylestes der 2-Nitro-5-(2-nitro-5-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml an Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin wurden in ein Reaktionsgefäss aus Glas gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Nitro-6-(2-nitro-4-trifluormethylphenoxy) benzoylchlorid in 20 ml an Toluol wurde langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die Zugabe vollständig war, rührte man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und anschliessend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wurde dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verblieb. Dieser Rückstand wurde mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, wobei man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester und Toluol als Elutionsmittel verwendete. Man erhielt dabei das erwünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-nitro-4-trifluormethylphenoxy)-benzoessäure.

Beispiel 5

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylesters der 2-Nitro-5-(2-cyano-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin wurden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Nitro-5-(2-cyano-4-trifluormethylphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die Zugabe vollständig ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und danach über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft. Es verbleibt dabei ein Rückstand. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester plus Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-cyano-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 6

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylesters der 2-Methylthio-5-(4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml Toluol, sowie 0,04 Mole an Triäthylamin werden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Methylthio-5-(4-trifluormethylphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die gesamte Menge zugegeben ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, wobei man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester plus Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Methylthio-5-(4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 7

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylesters der 2-Chlor-5-(2-brom-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml an Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin wurden in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung aus 0,04 Molen an 2-Chlor-5-(2-brom-4-trifluormethylphenoxy) benzoylchlorid in 20 ml Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die gesamte Menge zugegeben ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wäscht man die Reaktionsmischung mit Wasser und anschließend trocknet man sie dann über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, wobei man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester und Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Chlor-5-(2-brom-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 8

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylesters der 2-Bromo-5-

(2-Chlor-4-trifluoromethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 2-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml an Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin wurden in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, welches mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Brom-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die gesamte Menge zugegeben worden ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wäscht man die Reaktionsmischung mit Wasser und trocknet sie anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand zurückbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester und Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Bromo-5-(2-chlor-4-trifluoromethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 9

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylesters der 2-Cyano-5-(2,4-dichlorphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin wurden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 0,04 Molen an Cyano-5-(2,4-dichlorphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester plus Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Cyano-5-(2,4-dichlorphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 10

Herstellung des 3-Tetrahydrofurylesters der 2-Äthylthio-5-(2-Chloro-4-bromphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydrofuran, 50 ml Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin werden in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist und eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Äthylthio-5-(2-chlor-4-bromphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Nachdem die Zugabe vollständig ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und anschließend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester plus Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydrofurylester der 2-Äthylthio-5-(2-chlor-4-bromphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 11

Herstellung des 3-Tetrahydropyranylesters der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluoromethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydropyran, 50 ml an Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin werden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die gesamte Menge beigegeben ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und anschliessend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester und Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydropyranylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 12

Herstellung des 4-Tetrahydropyranylesters der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 4-Hydroxytetrahydropyran, 50 ml Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin werden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter ausgestattet ist. Eine Lösung von 0,04 Molen an 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml Toluol wird langsam und unter Rühren bei Zimmertemperatur zugegeben. Sobald die gesamte Menge zugesetzt ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und anschliessend über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, indem man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester und Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das gewünschte Produkt, nämlich den 4-Tetrahydropyranylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 13

Herstellung des 3-Tetrahydropyranylesters der 2-(Methylthio-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,04 Mole an 3-Hydroxytetrahydropyran, 50 ml an Toluol und 0,04 Mole an Triäthylamin werden in ein Reaktionsgefäß gegeben, das mit einem mechanischen Rührer und einem Zugabetrichter versehen ist. Eine Lösung aus 0,04 Molen an 2-(Methylthio-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoyl-chlorid in 20 ml an Toluol wird langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren zugesetzt. Sobald die gesamte Menge beigegeben ist, rührt man noch während etwa 8 Stunden weiter. Nach dieser Zeit wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgedampft, wobei ein Rückstand verbleibt. Dieser Rückstand wird mit Hilfe der Silikagelchromatographie gereinigt, wobei man Toluol und Mischungen aus Essigsäure-äthylester und Toluol als Elutionsmittel verwendet. Man erhält dabei das erwünschte Produkt, nämlich den 3-Tetrahydropyranylester der 2-Methylthio-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Beispiel 14

Herstellung des 2-Tetrahydropyranylesters der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

20 ml an 2,3 Dihydropyran 0,05 Mole an 2-Nitro-5-

(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure und eine Spatelspitze an p-Toluolsulfonsäure werden in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, das mit einem mechanischen Rührer ausgestattet ist. Die Mischung wird bei Zimmertemperatur gerührt, bis die Carbonsäuregruppierung, die mit Hilfe der Infrarotspektroskopie bestimmt wird, in der Reaktionsmischung nicht mehr feststellbar ist. Nach dieser Zeit wird die Mischung in Methylenchlorid aufgelöst, mit einer verdünnten wässrigen Natriumkarbonatlösung gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Von der getrockneten Lösung wird dann das Lösungsmittel und der Überschuss an dem Dihydropyran unter vermindertem Druck abgedampft, wobei man das gewünschte Produkt erhält, nämlich den 2-Tetrahydropyranylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy)- benzoessäure.

Beispiel 15

Herstellung des 2-Tetrahydrofurylesters der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure

0,03 Mole an Dihydrofuran, 0,025 Mole an 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure, 25 ml an Methylenchlorid und eine Spatelspitze an p-Toluolsulfonsäuren werden in ein Glasreaktionsgefäß gegeben, das mit einem magnetischen Rührer ausgestattet ist. Man rührt die Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur, bis die Carbonsäuregruppierung mit Hilfe des Infrarotspektrums in der Reaktionsmischung nicht mehr festgestellt werden kann. Nach dieser Zeit wäscht man die Reaktionsmischung mit verdünntem wässrigem Natriumkarbonat und dann mit Wasser. Die gewaschene Lösung wird getrocknet und man dampft von ihr das Lösungsmittel und das unumgesetzte Ausgangsmaterial ab, wobei man das gewünschte Produkt erhält, nämlich den 2-Tetrahydrofurylester der 2-Nitro-5-(2-chlor-4-trifluormethylphenoxy) benzoessäure.

Zur praktischen Verwendung als Herbizide werden die erfindungsgemässen Verbindungen im allgemeinen als Wirkstoff in herbiziden Mitteln eingesetzt, die ein inertes Trägermaterial und eine herbizid wirksame Menge an einer Verbindung der Formel I enthalten. Derartige herbizide Mittel, die auch herbizide Zusammensetzungen oder herbizide Formulierungen genannt werden können, ermöglichen es, dass die aktive Verbindung in angenehmer Weise an der Stelle, wo Unkräuter auftreten, in irgend einer gewünschten Menge aufgebracht werden können. Die herbiziden Mittel können in fester Form formuliert sein, beispielsweise als Stäube, als Granulate oder als benetzbare Pulver oder sie können auch in flüssiger Form formuliert werden, beispielsweise als Lösungen, als Aerosole oder als emulgierbare Konzentrate.

Man kann beispielsweise Stäube herstellen, indem man vermahlt und die aktive Verbindung mit einem festen inertem Trägermaterial vermischt, beispielsweise Talkum, Tonsorten, Siliziumdioxid enthaltende Materialien, beispielsweise Kieselsäuren, Pyrophyllite und ähnlichem.

Granulierte oder körnige Formulierungen können hergestellt werden, indem man körnige oder granulierte Trägermaterialien, wie zum Beispiel die Attapulgit oder die Vermiculite mit dem Wirkstoff imprägniert, wobei dieser üblicherweise in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst ist. Die granulierten Trägermaterialien haben im allgemeinen Teilchengrößen im Bereich von etwa 0,3 bis 1,5 mm.

Benetzbare Pulver, die in Wasser oder in Öl bis zur Erreichung irgend einer gewünschten Konzentration der aktiven Verbindung dispergiert werden können, können erzeugt werden, indem man Benetzungsmittel in konzentrierte Staubzusammensetzungen einverleibt.

In manchen Fällen sind die aktiven Verbindungen ausreichend gut in üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, wie zum Beispiel in Kerosinen oder Xylol, sodass sie direkt als

Lösungen in diesen Lösungsmitteln verwendet werden können. Häufig können Lösungen der Herbizide unter einem Druck, der höher ist als der Atmosphärendruck in Form von Aerosolen dispergiert werden. Die bevorzugten flüssigen herbiziden Zusammensetzungen sind jedoch emulgierbare Konzentrate, die eine erfindungsgemässe aktive Verbindung und als inerten Träger ein Lösungsmittel oder einen Emulgator enthalten. Derartige emulgierbare Konzentrate können mit Wasser und/oder mit Öl bis zur Erreichung irgend einer gewünschten Konzentration der aktiven Verbindung verdünnt werden, wobei sie dann geeignet sind, um als Sprays an der Stelle aufgetragen zu werden, wo ein Unkrautbefall vorhanden ist. Die Emulgiermittel, die am häufigsten in diesen Konzentraten eingesetzt werden, sind nicht-ionische Emulgatoren oder Mischungen aus nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln mit anionischen oberflächenaktiven Mitteln. Bei der Verwendung von einigen Emulgatorsystemen kann eine inversierte Emulsion, nämlich eine Wasser in Öl Emulsion hergestellt werden, die zu einer direkten Auftragung an der Stelle, wo ein Unkrautbefall herrscht, geeignet ist.

Eine typische erfindungsgemässe herbizide Zusammensetzung sei anhand des nachfolgenden Beispiels erläutert, in dem sämtliche Mengen in Form von Gewichtsteilen angeführt sind, falls nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht werden.

Beispiel 16

Herstellung eines Staubes

Als Ausgangsmaterial wurden 10 Gewichtsteile des Produktes gemäss Beispiel 2 und 90 Gewichtsteile pulverförmigen Talkum verwendet.

Diese Bestandteile werden in einem mechanischen vermahlenden Mischer gemischt und man vermahlt darin, bis ein homogener freifliessender Staub der gewünschten Teilchengrösse erhalten wird. Dieser Staub ist für die direkte Auftragung an der Stelle geeignet, wo ein Unkrautbefall festzustellen ist.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können als Herbizide in irgend einer Weise aufgebracht werden, die auf diesem Arbeitsgebiet bekannt ist. Ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern besteht darin, dass man die Stelle, wo diese Unkräuter auftreten, mit einer herbiziden Zusammensetzung in Berührung bringt, die ein inertes Trägermaterial und als wesentlichen aktiven Bestandteil eine erfindungsgemässe Verbindung in einer solchen Menge enthalten, die gegenüber den fraglichen Unkräutern herbizid toxisch wirkt. Die Konzentration der neuen erfindungsgemässen Verbindungen in den herbiziden Zusammensetzungen variiert sehr stark mit der Art der Formulierung und mit dem Verwendungszweck, für die diese Verbindung vorgesehen ist. Im allgemeinen jedoch werden herbizide Zusammensetzungen etwa 0,05 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% an den erfindungsgemässen aktiven Verbindungen enthalten. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsart der Erfindung enthalten die herbiziden Zusammensetzungen etwa 5 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-% an der aktiven Verbindung. Die herbiziden Zusammensetzungen können auch weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Pestizide, beispielsweise Insektizide oder Nematizide (Wurmbekämpfungsmittel), Fungizide und ähnliche Bestandteile und sie können ferner auch Zusätze wie Stabilisatoren, die Ausbreitung verbessernde Mittel, Desaktivatoren, die Haftung verbessernde Mittel, verankernde Mittel, Düngemittel, Aktivatoren, synergistisch wirkende Substanzen und ähnliches enthalten.

Die erfindungsgemässen Verbindungen sind auch dann nützlich, wenn sie mit anderen herbiziden Mitteln und/oder Entlaubungsmitteln, Trocknungsmitteln, Wachstumshemmstoffen und ähnlichen weiteren Wirkstoffen in den weiter

oben beschriebenen herbiziden Zusammensetzungen kombiniert werden. Derartige weitere Bestandteile können etwa 5 Gew.-% bis etwa 95 Gew.-% der aktiven Bestandteile in den herbiziden Zusammensetzungen ausmachen. Durch die Verwendung von Kombinationen dieser anderen herbiziden Wirkstoffe und/oder Entlaubungsmitteln und/oder Austrocknungsmitteln und ähnlicher Materialien mit den erfindungsgemässen Verbindungen können herbizide Mittel zur Verfügung gestellt werden, die besser wirksam bei der Bekämpfung von Unkräutern sind und die oft solche Resultate liefern, die dann nicht erreichbar sind, wenn man getrennte Zusammensetzungen der einzelnen Herbizide verwendet. Andere Herbizide, Entlaubungsmittel, Austrocknungsmittel und Hemmstoffe für das Pflanzenwachstum, die in Kombination mit den erfindungsgemässen Verbindungen in herbiziden Mitteln zur Bekämpfung von Unkräutern eingesetzt werden können, sind beispielsweise Chlorphenoxy-herbizide wie z.B. 2,4-D,2,4,5-T, MCPA, MCPB, 4(2,4-DB), 2,4-DEB, 4-CPB, 4-CPP, 2,4,5-TB, 2,4,5-DES, 3,4-DA, Silvex und ähnliche derartige Herbizide, Carbamat-herbizide, wie z.B. IPC, CIPC, Swep, Barban, BCPC, CEPC, CPPC und ähnliche Herbizide, Thiocarbamat und Dithiocarbamat-herbizide, wie z.B. DCEC, Methan-Natrium, EPTX, Diallat, PEBC, Perbutat, Vernolat und ähnliche Herbizide, substituierte Harnstoffherbizide, wie z.B. Norea, Siduron, Dichloral-harnstoff, Chloroxuron, Cycluron, Fenuron, Monuron, Monuron-TCA, Diuron, Linuron, Monolinuron, Neburon, Buturon, Trimeturon und ähnliche Herbizide, symmetrische Triazinherbizide, wie zum Beispiel Simazin, Chlorazin, Atrazin, Desmetryn, Norazin, Ipazin, Prometryn, Atrazin, Trietazin, Sime-ton, Prometon, Propazin, Ametryn und ähnliche Chloracetamid-herbizide, wie z.B. α -Chlor-N,N-dimethylacetamid, CDEA, CDAA, α -Chlor-N-isopropylacetamid, 2-Chlor-N-isopropyl-acetanilid, 4-(Chloracetyl)-morpholin, 1-(Chloracetyl)-piperidin und ähnliche, Herbizide auf Basis von chlorierten aliphatischen Säuren, wie zum Beispiel TCA, Dalapon, 2,3-Dichlorpropionsäure, 2,2,3-TPA und ähnliche, Herbizide auf Basis von chlorierter Benzoesäure und chlorierter Phenyl-essigsäure, wie zum Beispiel 2,3,6-TBA, 2,3,5,6-TBA, Dicamba, Tricamba, Amiben, Fenac, PBA, 2-Methoxy-3,6-dichlorphenylessigsäure 3-Methoxy-2,6-dichlorphenylessigsäure, 2-Methoxy-3,4,6-trichlorphenylessigsäure, 2,4-Dichlor-3-nitrobenzoesäure und ähnliche, sowie ferner solche Verbindungen, wie Aminotriazol, Maleinsäure-hydrazide, Phenyl-mercuri-acetat, Endothal, Biuret, technisches Chlordan, Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlor-terephthalat, Diquat, Erbon, DNC, DNBP, Dichlorbenil, DPA, Diphenamid, Dipropalin, Trifluoralin, Solan, Dicyl, Merphos, DMPA, DSMA, MSMA, Kalium-azid, Acrolein, Benefin, Bensulid, AMS, Bromacil, 2-(3,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin, 3,5-Dione, Bromoxynil, Cacodylsäure, DMA, DPMF, Cypromid, DCB, DCPA, Dichlon, Diphenantril, DMTT, DNAP, EBEP, EXD, HCA, Ioxynil, IPX, Isocyl, Kaliumcyanat, MAA, MAMA, MCPES, MCPP, MH, Molinat, NPA, OCH, Paraquat, PCP, Picloram, DPA, PCA, Pyrichlor, Seseone, Terbacil, Terbutol, TCBA, Brominil, CP-50144, H-176-1, H-732, M-2091, Planavin, Natrium-tetraborat, Calciumcyanamid, DEF, Äthyl-xantogen-disulfid, Sindon, Sindon B, Propanil und ähnliche.

Derartige Herbizide können auch beim erfindungsgemässen Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen zur Bekämpfung von Unkräutern in Form ihrer Salze, Ester, Amide oder anderer Derivate eingesetzt werden, wo immer derartige Derivate der jeweiligen Grundverbindungen verwendbar sind.

Unkräuter sind unerwünschte Pflanzen, die dort wachsen, wo man dies nicht wünscht und die keinen wirtschaftlichen Wert besitzen und die Aufzucht von Erntepflanzen, das

Wachstum von Zierpflanzen oder das Wachstum von Futtermittelpflanzen für Tiere behindert. Es sind eine grosse Anzahl an Unkräutern bekannt, wie zum Beispiel einjährige Unkräuter, zu denen die folgenden gehören:

Amaranthus retroflexus (der englischen Bezeichnung «pigweed»), weisser Gänsefuss (*Chenopodium album*), Fuchsschwanz, Fingergras (*Digitaria sanguinalis*), wilder Senf, Ackertäschelkraut (*Thlalis arvensis*), Raigras, Rispengras (*Poa annua*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Chickweed, welches ein Sandkraut, eine Miere bzw. Sternmiere, oder ein Hornkraut ist, Wildhafer, Samtblatt (mit der englischen Bezeichnung Velvet leaf), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Purslane, Hühnerhirse (*Echinochloa crus galli*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Smartweed, Vogelknöterich (*Dolygonum aviculare*), Klette, bzw. Butzenklette, wilder Buchweizen (*Fagopyrum*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Kochia, ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Medic corn cockle, Ambrosia (Ragweed), Saudistel (*Sonchus oleraceus*), weisse Wegwarte (*Cichorium intybus*), Krotton, ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Cuphea, Teufelszwirn (*Cuscuta*), Erdrauch (*Fumaria officinalis*), Vogel-kreuzkraut (*Senecio vulgaris*), Hanfnessel (*Galeopsis*, z.B. *Galeopsis tetrahit*, einjähriger Knäuel (*Scleranthus annuus*), Wolfsmilch, Ackerspergel (*Spargula*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Emex, *Oryza sativa* (Jungle rice), Laichkraut (*Potamogeton*), stinkende Hundskamille (*Anthemis cotula*), *Axonopus compressus* (Carpetweed), Purpurwinde (*Ipomea purpurea*), Labkraut (*Galium*), Telegraphenpflanze (Wandelklee) (*Desmodium gyrans*), Wasserlinse (*Lemna*) und *Najas* (*Naiad*).

Zu den zu bekämpfenden Unkräutern gehören auch zweijährige Unkräuter und als Beispiel hierfür seien genannt:

Wilde Karotte (*Daucus carota*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung *Matricaria*, wilde Gerste (*Hordeum vulgare*), Lichtnelke, Kamille, Klette (*Arctium lappa*), Königs-kerze (*Verbascum thapsus*), Käsepappel (*Malva rotundifolia*), gemeine Kratzdistel (*Cirsium lanceolatum*), Hundszunge (*Cynoglossum officinale*), Mottenwollkraut (*Verbascum blattaria*) und Purpursterndistel (*Cirsium*).

Zu den zu bekämpfenden Unkräutern gehören ferner mehrjährige Unkräuter und als Beispiel hierfür seien die folgenden genannt:

Unkraut mit der englischen Bezeichnung White Cockle, mehrjähriges Raigras, Quecke, Aleppohirse (wilde Negerhirse), *Sorghum halepense*, kanadische Distel (*Canada thistle*), Heckenwinde (*Convolvulus sepium*), Hundszahngas (*Cyonodon dactylon*), eine Ampferart (*Rumex acetosella*), krauser Ampfer (*Rumex crispus*), *Cyperus rotundus* (Nutzgras), ein Sandkraut, bzw. eine Miere, bzw. Sternmiere mit der englischen Bezeichnung Field checkweed, Löwenzahn (*Taraxacum officinale*), Glockenblume (*Campanula*), ein Windengewächs (*Convolvulus*) mit der englischen Bezeichnung Field bindweed, eine Flockenblume (*Centaurea*) mit der englischen Bezeichnung Russian knapweed, Gramagrass (*Bouteloua*), bzw. Buffalogras (Buchloë) mit der englischen Bezeichnung Mesquite, Lein (*Linaria vulgaris*), Schafgarbe (*Achillea*), Aster, ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Gromwell (*Gruinum milium*, bzw. *Lithospermum officinale*), Schachtelhalm (*Equisetum*), nordamerikanisches Eisenkraut (*Veronia noveboracensis*), ein Unkraut mit der englischen Bezeichnung Sesbania, Teichbinse (*Scirpus lacustris*), bzw. amerikanische Flatterbinse (*Juncus effusus*), Rohrkolben, Lieschkolben, Teichkolben (*Typha*) und Winterkresse (*cressa*).

In gleicher Weise können derartige Unkräuter als breitblättrige Unkräuter oder als grasartige Unkräuter klassifiziert werden. Vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt her ist es wünschenswert, das Wachstum derartiger Unkräuter zu bekämp-

fen, ohne dass die Nutzpflanzen oder das Vieh geschädigt werden.

Die neuen erfindungsgemässen Verbindungen sind besonders wertvoll zur Bekämpfung von Unkräutern, weil sie gegenüber vielen Unkrautarten und Gruppen von Unkräutern toxisch wirken, während sie relativ nicht toxisch gegenüber vielen nützlichen Pflanzen sind. Die genaue Menge an Verbindung, die benötigt wird, hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab und zu diesen gehören beispielsweise die Hartnäckigkeit des jeweiligen Unkrautes, das bekämpft werden soll, die Wetterbedingungen, die Art des Bodens, die Methodik der Aufbringung, die Art der Nutzpflanzen, die sich im gleichen Bereich befinden und ähnliche Faktoren. Während eine Auftragungsmenge von nur 28,3 g bis 56,6 g (1–2 Unzen) der aktiven Verbindung pro 4 047 Quadratmetern (pro Acre) ausreichend sein kann, um eine gute Bekämpfung zu erreichen, wenn ein leichter Befall von Unkräutern festzustellen ist, die unter ungünstigen Bedingungen wachsen, so kann eine Auftragungsmenge von 4,5 kg (10 Pfund) oder noch grösseren Mengen der aktiven Verbindung pro 4 047 Quadratmetern (pro Acre) erforderlich sein, wenn eine gute Bekämpfung bei einem starken Befall von schwer zu bekämpfenden mehrjährigen Unkräutern nötig ist, die unter günstigen Bedingungen wachsen.

Die herbizide Toxizität der neuen erfindungsgemässen Verbindungen kann anhand von vielen anerkannten Testverfahren gezeigt werden, die in der Literatur beschrieben sind, wie zum Beispiel zur Testung der herbiziden Aktivität im Vorlaufverfahren (vor dem Befall) oder die Testung der herbiziden Aktivität im Nachlaufverfahren (nach dem Auftreten der Unkräuter).

Die herbizide Aktivität der erfindungsgemässen Verbindungen wurde anhand von Versuchen veranschaulicht, die im Vorlaufverfahren zur Bekämpfung einer grossen Anzahl an Unkräutern eingesetzt wurden. Bei diesen Versuchen wurden kleine Pflanzentöpfe für das Gewächshaus mit trockener Erde gefüllt und man besäete sie mit verschiedenen Unkrautsamen. 24 Stunden nach oder kürzer nach der Einbringung der Unkrautsamen besprühte man die Töpfe mit Wasser, bis die Erde feucht war und die zu testenden Verbindungen wurden als wässrige Emulsionen von Acetonlösungen, die Emulgatoren enthielten, formuliert und diese wurden in den angegebenen Konzentrationen auf die Oberfläche der Erde gesprüht.

Nach dem Besprühen wurden die Behälter mit der Erde in das Gewächshaus gegeben und es wurde dabei zusätzliche Erwärmung angewandt, falls dies nötig war und es erfolgte eine tägliche oder noch häufigere Bewässerung der Töpfe. Die Pflanzen wurden unter diesen Bedingungen während 15 bis 21 Tagen belassen und zu diesem Zeitpunkt wurde dann der Zustand der Pflanzen und das Ausmass der Schädigungen festgestellt.

Die Beurteilung der Schädigung der Pflanzen wurde nach einer Notenskala durchgeführt, die von 0–10 reichte, wobei die einzelnen Benotungen das Folgende bedeuten:

- 0 ist gleich keine Schädigung,
- 1 bzw. 2 ist gleich leichte Schädigung,
- 3 bzw. 4 ist gleich mässige Schädigung,
- 5 bzw. 6 ist gleich mässig starke bis schwere Schädigung,
- 7, 8 bzw. 9 ist gleich schwere Schädigung
- 10 ist gleich Absterben der Pflanzen,
- NE ist gleich kein Befall.

Die Wirksamkeit dieser Verbindungen wird anhand der folgenden Ergebnisse gezeigt, die in der nachfolgenden Tabelle I angegeben sind. Wenn in dieser Tabelle Zahlen mit Dezimalstellen auftreten, heisst dies, dass in diesem Falle die Er-

gebnisse angeführt sind, die bei der Bildung des Mittelwertes aus zwei oder mehr Werten erhalten wurden, die von einer oder mehreren Wiederholungen der Versuche stammten.

In den Tabellen I und II wurden die folgenden Abkürzungen verwendet:

WMSD	= Wild Mustard = wilder Senf = Brassica kaber
BDWD	= Bindweed = Winde = Convulvus arvensis
PIGS	= Pigweed = Amaranthus retroflexus
JMWD	= Jimsonweed = Stechapfel = Datura stramonium
VTLF	= Velvetleaf = Samtblatt = Abutilon theophrasti
MNGY	= Morningglory = Purpurwinde = Ipomea purpurea
YLFX	= Yellow Foxtail = gelber Fuchsschwanz (Setaria lutescens)
BNGS	= Barnyardgrass = Hühnerhirse = Echinochloa crus galli
JNGS	= Johnsongrass = Aleppohirse, wilde

OKGS	= Negerhirse, Sorghum halepense
WOAT	= Quickgrass
5 CBGS	= Wild Oat = Wildhafer = Avena fatue
SPGT	= Crabgrass = Fingergras = Digitaria sanguinalis
CTGS	= Sprangletop = Leptochloa dubia
10 SUBT	= Cheatgrass = Roggentrespe (bromus secalinus)
COTN	= Sugarbeet = Zuckerrübe = Beta vulgaris
SOYB	= Cotton = Baumwolle = Gossypium spp.
15 PTBN	= Soybean = Sojabohne = Glycine max
ALFA	= Pintobean = gesprenkelte Bohne = Phaseolus vulgaris
SORG	= Alfalfa = Halfagras = Medicago sativa
WHT	= Sorghum = Hirse = Sorghum bicolor
20 RICE	= Wheat = Weizen = Triticum aestivum
CORN	= Rice = Reis = Oryza sativa
OAT	= Corn = Mais = Zea mays
	= Oat = Hafer = Avena spp.

Tabelle I
Testung im Vorlaufverfahren und Beurteilung am 14. bzw. 21. Tage des Tests

Getestete Verbindung	Menge in Unzen pro Acre	g e t e s t e t e P f l a n z e															
		WMSD		BDWD		PIGW		JMWD		VTLF		MNGY		YLFX		BNGS	
		14	21	14	21	14	12	14	21	14	21	14	21	14	21	14	21
Produkt des Beispiels 2	1,0	10	10	9	9	10	10	NE	NE	10	10	10	10	10	10	10	10
	0,5	10	10	7	8	10	10	NE	NE	10	10	10	10	10	10	9	10
	0,25	10	10	8	10	10	10	NE	NE	NE	NE	9	9	10	10	10	10
	0,125	10	10	0	0	9	9	NE	NE	0	0	6	0	7	2	8	3

Getestete Verbindung	Menge in Unzen pro Acre	g e t e s t e t e P f l a n z e															
		JNGS		QKGS		WOAT		CBGS		SPGT		CTGS		SUBT		SOYB	
		14	21	14	21	14	21	14	21	14	21	14	21	14	21	14	21
Produkt des Beispiels 2	1,0	10	10	10	10	3	5	NE	NE	10	10	5	5	10	10	9	7
	0,5	10	10	10	5	4	1	9	NE	9	10	0	0	10	10	7	4
	0,25	5	10	0	0	0	0	10	10	9	10	0	0	10	10	3	2
	0,125	0	2	0	0	0	0	8	7	5	0	0	0	9	10	0	0

Getestete Verbindung	Menge in Unzen pro Acre	g e t e s t e t e P f l a n z e															
		COTN		PTBN		ALFA		WHT		RICE		SORG		CORN		OAT	
		14	21	14	21	14	21	14	21	14	21	14	21	14	21	14	21
Produkt des Beispiels 2	1,0	9	9	10	10	10	10	6	2	10	10	10	10	5	1	1	3
	0,5	6	5	10	10	10	10	3	0	10	10	10	10	5	2	1	1
	0,25	0	0	0	0	8	5	0	0	10	10	6	7	3	0	0	0
	0,125	0	0	0	0	3	0	0	0	4	0	1	1	0	0	0	0

In der nachfolgenden Tabelle II wurde die herbizide Aktivität von erfindungsgemässen Verbindungen im Nachlaufverfahren bestimmt, d.h. die fraglichen Verbindungen wurden nach dem Auftreten der Unkräuter zur Bekämpfung einer Vielzahl von Unkräutern verwendet und es wurde auch getestet, inwieweit unter diesen Bedingungen Nutzpflanzen geschädigt werden.

Bei diesen Versuchen wurden die zu testenden Verbindungen als wässrige Emulsionen formuliert, in den angegebenen

⁶⁰ Dosierungen auf die Blätter von verschiedenen Unkrautarten gespritzt, welche die vorgeschriebene Grösse erreicht hatten und ebenfalls auf die Blätter verschiedener Nutzpflanzen.

Nach dem Sprühen gab man die Pflanzen in ein Gewächshaus und wässerte sie täglich oder noch häufiger. Dabei wurde das Wasser nicht auf die Blätter der behandelten Pflanzen aufgebracht. Das Ausmass der Schädigung wurde in diesem Falle nach dem 10. bis 15. Tag beurteilt. Dabei wurde wieder eine von 0 bis 10 reichende Notenskala zur Beurteilung herangezogen.

gen, wobei die Notenskala identisch mit der weiter vorne angegebenen Notenskala war. Auch wenn in diesem Falle Werte mit Dezimalpunkten auftreten, dann zeigt dies, dass es sich

um einen Mittelwert aus zwei oder mehr Wiederholungen des Tests handelt. Die erzielten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II
Testung der Verbindung gemäss Beispiel 2 im Nachlaufverfahren
 Schädigung der Pflanzen bei einer Auftragsmenge von
 Unzen pro Acre

Getestete Pflanzenart	1	0,5	0,25	0,125
WMSD	10	10	10	10
BDWD	10	10	10	10
PIGW	10	10	10	10
JMWD	10	10	10	10
VTLF	10	10	10	10
MNGY	10	10	10	10
YLFX	10	10	10	3
BNGS	10	10	10	10
JNGS	10	10	10	10
QKGS	10	10	9	3
WOAT	10	10	5	2
CBGS	10	10	10	10
SPGT	10	10	10	10
CTGS	8	2	1	0
SUBT	10	10	10	10
COTN	10	10	10	10
SOYB	10	7	6	4
PTBN	10	5	7	6
ALFA	10	10	10	10
SORG	10	10	9	4
WHT	10	10	1	1
RICE	5	1	0	0
CORN	1	5	9	0
OAT	10	10	2	0