



(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 255 730 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 C 69/716
C 07 C 69/712
C 07 D 213/64

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

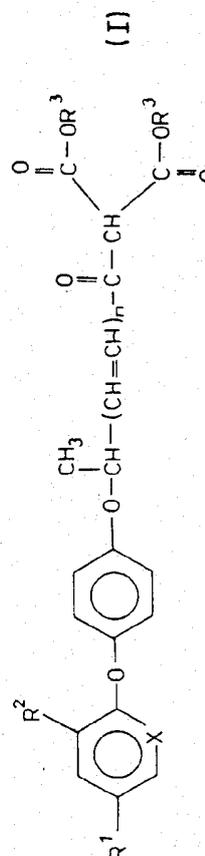
(21)	AP C 07 C / 301 114 1	(22)	25.09.86	(44)	13.04.88
(31)	3798/85	(32)	01.10.85	(33)	HU
	3798/85		27.06.86		

- (71) siehe (73)
 (72) Kömives, Tamás, Dr. Dipl.-Ing.; Dutka, Ferenc, Dr.-Agr.-Ing.; Barta Istvan, Dr. Dipl.-Ing.; Jablonkai, Istvan, Dipl.-Ing.; Hulesch, Ágnes; Bihari, Ferenc, Dr. Agrar.-Ing.; Eifert, Gyula, Dipl.-Ing.; Bohus, Péter, Dr. Dipl.-Ing.; Tromfos, Katalin; Mészáros, Ágnes, Dipl.-Ing.; Küronya, István, Dipl.-Ing., HU
 (73) Budapesti Vegyiművek, Budapest 1097, Kén u. 5; MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest II, Pusztaszeri ut 57-69, HU

(54) Verfahren zur Herstellung von neuen Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivaten

(55) Verfahren, Herstellung, Aryl-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivat, herbizide Eigenschaften

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivaten der allgemeinen Formel I, worin R¹ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Cyano, R² Wasserstoff, Halogen oder Methyl, R³ C₁₋₄-Alkyl, X=N= oder -CH= und n 0 oder 1 bedeutet. Beispielsweise wird 2-[4'-(5''-Trifluormethyl-2''-pyridyloxy)-phenoxy]-propionyl-malonsäurediäthylester hergestellt. Die erfindungsgemäß hergestellten neuen Verbindungen besitzen wertvolle herbizide Eigenschaften. Formel I



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivaten der allgemeinen Formel (I), worin
R¹ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Cyano bedeutet;
R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;
R³ C₁₋₄-Alkyl darstellt;
X -N= oder -CH= ist und
n für 0 oder 1 steht, **dadurch gekennzeichnet**, daß man
 - a) ein Aryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel (II), worin R¹, R², n und X die oben angegebene Bedeutung haben und Y für Halogen, Cyano oder C₁₋₆-Alkyl-carbonyloxy steht, mit einem Metallderivat eines Malonates der allgemeinen Formel (III), worin R³ die obige Bedeutung hat, oder in Gegenwart einer Metallverbindung mit einem Malonat der allgemeinen Formel (III) umsetzt; oder
 - b) ein Aryloxyphenol der allgemeinen Formel (IV), worin R¹, R² und X die obige Bedeutung haben, oder ein Alkalimetallsalz davon mit einer Halogenverbindung der allgemeinen Formel (V), worin n und R³ die obige Bedeutung haben und Z für Halogen steht, umsetzt; oder
 - c) eine Arylverbindung der allgemeinen Formel (VI) mit einem Aryloxyderivat der allgemeinen Formel (VII), worin R¹, R², R³, n und X die obige Bedeutung haben, umsetzt, wobei falls Q Hydroxy oder Alkalimetalloxy bedeutet, P für Halogen steht, oder, falls Q Halogen bedeutet, P für Hydroxy oder Alkalimetalloxy steht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Aryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel (II), worin R¹, R², n und X die obige Bedeutung haben und Y für Halogen, Cyano, Äthylcarbonyloxy oder tert. Butylcarbonyloxy steht, mit einem Metallderivat eines Malonats der allgemeinen Formel (III), worin R³ die obige Bedeutung hat, umsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) herstellt, worin R¹ Trifluormethyl, R² Chlor, R³ Wasserstoff, R⁴ Nitro und R⁵ Äthyl bedeuten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) herstellt, worin R¹ Trifluormethyl, R² und R³ Chlor, R⁴ Nitro und R⁵ Äthyl bedeuten.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) herstellt, worin R¹ und R² Chlor, R³ Wasserstoff, R⁴ Nitro und R⁵ Äthyl bedeuten.

Hierzu 2 Seiten Formeln

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von neuen Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivaten, die sich als Wirkstoff für herbizide Mittel eignen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß bestimmte Phenoxy-phenoxy-carbonsäure-Derivate eine herbizide Wirkung aufweisen. Derartige Verbindungen werden in der HU-PS 178245 und in der US-PS 4448966 beschrieben.

Ziel der Erfindung

Mit der Erfindung sollen verbesserte herbizide Wirkstoffe bereitgestellt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Verfahren zur Herstellung von neuen Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivaten der allgemeinen Formel (I), worin
R¹ Wasserstoff, Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Cyano bedeutet;
R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;
R³ C₁₋₄-Alkyl darstellt;

X -N= oder -CH= ist und
n für 0 oder 1 steht.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) unterscheiden sich von den oben genannten bekannten Derivaten in der Struktur der an die Carbonylgruppe gebundenen Gruppe.

Die erfindungsgemäß herzustellenden neuen Verbindungen sind in ihrer herbiziden Wirksamkeit — insbesondere bei pre-emergenter Behandlung — den bekannten Derivaten ähnlicher Struktur klar überlegen. Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können zur selektiven Bekämpfung von grasartigen Unkräutern in verschiedenen Kulturen — besonders in zweikeimblättrigen Pflanzenkulturen — erfolgreich Verwendung finden.

Ein vorteilhafter Vertreter der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² Chlor; R³ Äthyl, X -CH= und n 0 bedeuten.

Bei einem weiteren vorteilhaften Vertreter der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bedeuten R¹ Trifluormethyl, R² Wasserstoff, R³ Äthyl, X -N= und n 0.

Unter dem Ausdruck „C₁₋₄-Alkyl“ sind geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1–4 Kohlenstoffatomen zu verstehen (z. B. Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl usw.).

Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) (worin R¹, R², R³, X und n die obige Bedeutung haben), das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) ein Aryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel (II) (worin R¹, R², n und X die oben angegebene Bedeutung haben und Y für Halogen, Cyano oder C₁₋₆-Alkyl-carbonyloxy steht) mit einem Metallderivat eines Malonates der allgemeinen Formel (III) (worin R³ die obige Bedeutung hat) oder in Gegenwart einer Metallverbindung mit einem Malonat der allgemeinen Formel (III) umsetzt; oder

b) ein Aryloxyphenol der allgemeinen Formel (IV) (worin R¹, R² und X die obige Bedeutung haben) oder ein Alkalimetallsalz davon mit einer Halogenverbindung der allgemeinen Formel (V) (worin n und R³ die obige Bedeutung haben und Z für Halogen steht) umsetzt; oder

c) eine Arylverbindung der allgemeinen Formel (VI) mit einem Aryloxy-Derivat der allgemeinen Formel (VII) (worin R¹, R², R³, n und X die obige Bedeutung haben; und worin ferner, falls Q Hydroxy oder Alkalimetalloxy bedeutet, P für Halogen steht oder — falls Q Halogen bedeutet — P für Hydroxy oder Alkalimetalloxy steht) umsetzt.

Nach der Verfahrensvariante a) des erfindungsgemäßen Verfahrens können vorzugsweise die Natrium-, Kalium- oder Magnesium-Derivate der Malonate der allgemeinen Formel (III) verwendet werden. Verwendet man eine freie Verbindung der allgemeinen Formel (III), wird die Umsetzung vorzugsweise in Gegenwart von Magnesiumverbindungen — insbesondere Magnesiumchlorid — als Metallverbindung durchgeführt. Die Umsetzung wird zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt. Als inerte Lösungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), Äther (z. B. Diäthyläther, 1,2-Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran oder Dioxan), Amide (z. B. Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid), Ketone (z. B. Aceton oder Diäthyl-keton), Nitrile (z. B. Acetonitril) usw. in Betracht.

Die Malonester der allgemeinen Formel (III) werden in Form ihrer Metallsalze mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (II) umgesetzt. Die Malonestermetallsalze können aus den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) durch Umsetzung mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindungen (oder metallorganischen Verbindungen) vorher hergestellt werden. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man die Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) in Gegenwart von Metallverbindungen — vorzugsweise Magnesiumchlorid — umsetzt, wobei die Metallsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel (III) im Reaktionsgemisch in situ gebildet werden.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen -10°C und +180°C, vorzugsweise bei 30–100°C, durchgeführt. Die erhaltenen Produkte können, gegebenenfalls nach Entfernung der gebildeten Nebenprodukte, nach bekannten Methoden isoliert werden.

Die Malonester der allgemeinen Formel (III), die Metallsalze davon und die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind teilweise bekannt. Derartige Verbindungen werden in den US-PS 4263 040 und 4 227 009 und in Org. Synth. Coll. Vol. IV., 285 und J. Org. Chem. 50, 2622 (1985) beschrieben. Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können in analoger Weise zu den in den zitierten Literaturstellen offenbarten Verfahren hergestellt werden.

Nach den Verfahrensvarianten b) und c) werden die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (IV) und (V), bzw. (VI) und (VII) zweckmäßig in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt. Als Reaktionsmedium können die bei der Verfahrensvariante a) aufgezählten Lösungsmittel dienen. Die Reaktion wird zweckmäßig in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt. Hierfür eignen sich Alkalimetallhydroxyde, -carbonate, -äthylate oder tert. butylate (z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd, -carbonat, -äthylat, oder tert. butylat) oder organische Basen (wie Triäthylamin usw.).

Ausführungsbeispiele

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf die Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1

Herstellung von 2-[4'-(2",4"-Dichlor-phenoxy)-phenoxy]-propionyl-malonsäurediäthylester

a) Eine 50%ige ätherische Lösung von 35 g 2-[4'-(2",4"-Dichlor-phenoxy)-phenoxy]-propionylchlorid wird unter Rühren einem Gemisch von aus 17,6 g Diäthylmalonat hergestelltem Diäthyläthoxymagnesiummalonat und 50 ml Äther tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe des Säurechlorids wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und nacheinander mit jeweils 100 ml 5%iger Schwefelsäure, 6%iger Natriumdicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die ätherische Phase wird eingedampft, der überschüssige Malonester abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Benzol aufgenommen. Das Gemisch wird auf einer 20 g Silikagel enthaltenden Säure chromatographiert und mit 50 ml Benzol eluiert. Die vereinigten Eluate werden eingedampft. Es werden in Form eines sich langsam verfestigenden Öls 35 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 75%, Fp.: 46–50°C.

b) In einen mit einem Rührer und einem Tropftrichter versehenen 500-ml-Kolben werden 9,52 g wasserfreies Magnesiumchlorid und 100 ml wasserfreies Acetonitril eingewogen. Dem heterogenen Gemisch werden 16,0 g Diäthylmalonat zugegeben,

worauhin der Kolben in ein Eisbad gestellt wird und 28 ml Triäthylamin zugefügt werden. Der Lösung werden bei 0°C unter Rühren innerhalb von 15 Min. 35 g 2-[4'-(2'',4''-Dichlor-phenoxy)-phenoxy]-propionylchlorid tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 0°C eine Stunde lang und dann bei Raumtemperatur noch weitere 12 Stunden lang gerührt und auf 0°C gekühlt, woraufhin 60 ml einer 5 m Salzsäurelösung zugegeben werden. Die entstandene Lösung wird dreimal mit jeweils 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und der Diäthylmalonatspuren wird ein sich langsam verfestigendes schwachgelbes Öl erhalten. Die Ausbeute der im Titel genannten Verbindung beträgt 41,8 g (89%), Fp: 46–50°C

c) 25,5 g 4-(2',4'-Dichlor-phenoxy)-phenol und 25,1 g 2-Chlor-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Sodann wird das Reaktionsgemisch nach Zugabe von 13,8 g Kaliumcarbonat bei 60°C 48 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das erhaltene Produkt wird in 100 ml Benzol gelöst und nacheinander mit jeweils 100 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Einengen der Benzolschicht werden 32 g der im Titel genannten Verbindung erhalten. Ausbeute 68%.

d) 27,7 g Natrium-4-(2',4'-Dichlor-phenoxy)-phenolat und 25,1 g 2-Chlor-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei 60°C 48 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in 100 ml Benzol gelöst und mit 100 ml einer gesättigten Natriumcarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen und eingengt. Es werden 30 g, der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 61%.

Beispiel 2

Herstellung von 2-[4'-(4''-Trifluor-methyl)-phenoxy]-propionyl-malonsäuredimethylester

Eine 50%ige ätherische Lösung von 39 g 2-[4'-(4''-Trifluor-methyl)-phenoxy]-propionylbromid wird unter Rühren einem Gemisch von aus 14,5 g Dimethylmalonat hergestelltem Dimethyläthoxymagnesiummalonat und 50 ml Äther zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe des Säurebromids wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es werden in Form eines gelben, viskosen, sich unter Stehen verfestigenden Öls 37 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 84% Fp.: 40–44°C.

Beispiel 3

Herstellung von 2-[4'-(4''-Cyano-phenoxy)-phenoxy]-propionyl-malonsäurediäthylester

a) Ein Gemisch von 30 g 2-[4'-(4''-Cyano-phenoxy)-phenoxy]-propionylchlorid und 30 ml Äther wird unter Rühren einer 35%igen ätherischen Lösung von aus 17,6 g Diäthylmalonat hergestelltem Magnesiumdiäthylmalonat zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe des Säurechlorids wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Es werden in Form eines viskosen, sich beim Stehen verfestigenden Öls 30 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 72%, Fp.: 42–46°C.

b) 11,9 g Cyanophenol und 32,6 g 2-[4'-Fluor-phenoxy]-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Das Gemisch wird in Gegenwart von 13,8 g Kaliumcarbonat bei 60°C 6 Stunden lang gerührt und sodann filtriert, woraufhin man das Filtrat eindampft. Es werden 36 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 86%.

Beispiel 4

Herstellung von 2-[4'-(5''-Trifluormethyl-2''-pyridyloxy)-phenoxy]-propionyl-malonsäurediäthylester

a) In einen mit einem magnetischen Rührer, einem Thermometer, einem Tropftrichter und einem Calciumchloridrohr versehenen 250-ml-Rundkolben werden 100 ml Toluol, 10,1 g Triäthylamin und 33 g 2-[4'-(5''-Trifluormethyl-2''-pyridyloxy)-phenoxy]-propionsäure eingewogen. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur unter 0°C gekühlt, und 10,8 g Äthylchloroformiat werden mit einer solchen Geschwindigkeit tropfenweise zugegeben, daß die Temperatur zwischen –1°C und 0°C bleibt. Die erhaltene dicke Suspension wird weitere 20 Minuten lang gerührt. Danach wird ein Gemisch von 50 ml Äther und aus 17,6 g Diäthylmalonat hergestelltem Diäthyläthoxymagnesiummalonat so zugegeben, daß die Temperatur 0°C nicht überschreitet. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden lang bei Raumtemperatur stehengelassen und nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es werden in Form eines viskosen gelben Öls 42 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 90%, $n_D^{20} = 1,4960$.

b) 18,1 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-pyridin und 32,4 g 2-(4'-Hydroxy-phenoxy)-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylformamid gelöst, woraufhin das Gemisch nach Zugabe von 13,8 g Kaliumcarbonat bei 60°C 48 Stunden lang gerührt wird. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, eingengt und der Rückstand auf die im Beispiel 1 a) beschriebene Weise auf einer Silikagelsäure gereinigt. Es werden 30 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 64%.

Beispiele 5–12

In analoger Weise zu den Beispielen 1–4 werden die in der Tabelle I aufgezählten Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt.

Tabelle I

Bei- spiel Nr.	Substituenten der allgemeinen Formel I					Physikalische Konstante (Fp. [°C])
	X	R ¹	R ²	R ³	n	
5	CH	Cl	H	C ₂ H ₅	0	35–38
6	CH	CF ₃	H	C ₂ H ₅	0	Öl
7	CH	CF ₃ O	H	C ₂ H ₅	0	Öl
8	CH	CF ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0	Öl
9	CH	Br	H	C ₂ H ₅	0	37–41
10	N	H	H	C ₂ H ₅	0	Öl
11	N	Cl	H	C ₂ H ₅	0	Öl
12	N	Cl	Cl	C ₂ H ₅	0	33–36

Beispiel 13

Herstellung von 4-[4'-(4"-Trifluormethyl-phenoxy)-phenoxy]-2-pentenoyl-malonsäurediäthylester

Man verfährt wie im Beispiel 4, mit dem Unterschied, daß man 35g 4'-(4"-Trifluormethyl-phenoxy)-phenoxy]-2-pentensäure zuerst mit 12g Pivaloylchlorid und danach mit aus 17,6g Diäthylmalonat hergestelltem Diäthyläthoxymagnesiummalonat umsetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden in Form eines viskosen Öls 43g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 87%. Nach längerem Stehenlassen werden bei 52–55°C schmelzende schwachgelbe Kristalle gebildet.

Beispiel 14

Herstellung von 4-[4'-(2",4"-Dichlor-phenoxy)-phenoxy]-2-pentenoyl-malonsäuredimethylester

Aus 4,6g Natrium, 26g Dimethylmalonat und 60ml Äther wird eine Dimethylnatriummalonatlösung hergestellt, welche unter Rühren einem Gemisch von 37g 4-[4'-(2",4"-Dichlor-phenoxy)-phenoxy]-2-pentenoyl-chlorid in 50ml Äther tropfenweise zugegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Es werden in Form von hellgelben Kristallen 37g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 79%, Fp.: 60–63°C.

Beispiele 15–20

In analoger Weise zu den Beispielen 1–4 und 13–14 werden die folgenden in der Tabelle II angegebenen Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt.

Tabelle II

Bei- spiel Nr.	Substituenten der allgemeinen Formel I					n	Physikalische Konstante (Fp. [°C])
	X	R ¹	R ²	R ³			
15	CH	Cl	H	C ₂ H ₅			42–45
16	CH	CF ₃ O	H	C ₂ H ₅			36–38
17	CH	CN	H	C ₂ H ₅			Öl
18	N	CF ₃	H	C ₂ H ₅			Öl
19	CH	CF ₃	Cl	CH ₃ C ₃ H ₇			Öl

Formulierungsbeispiele**Beispiel 21**

0,01% Wirkstoff enthaltende Granalien

Aus 2,3g Wirkstoff nach Beispiel 1 (technische Qualität, Reinheit 89%) und 97,7g Methylenchlorid wird eine 2%ige Lösung hergestellt. In einen Wirbelstrommischer vom Typ Lödige 20 werden 4000g eines aus Diatomeenerde durch Kalzinieren hergestellten sauren Perlkieselsäureträger eingewogen (durchschnittlicher Teilchendurchmesser 0,5–2mm).

Beispiel 22

Biologisches Anwendungsbeispiel

Grassamen und Saatgut von Kulturpflanzen werden in ein Kunststoffgefäß (Größe 10 × 10 × 10 cm) in Sand der Donau eingesät. Verschiedene Mengen der die Testverbindungen enthaltenden verdünnten emulgierbaren Konzentrate werden auf die Sandoberfläche (pre-emergente Behandlung) bzw. drei Wochen nach der Aussaat (post-emergente Behandlung) gesprüht. Die Kunststoffgefäße werden täglich mit der zum normalen Pflanzenwachstum erforderlichen Wassermenge gegossen und in einem Gewächshaus gehalten. Die Ergebnisse des Versuches werden nach 4 Wochen mit Hilfe einer Skala zwischen 0 und 10 bewertet:

0 = keine Symptome; 10 = zu 100% infiziert, zerstörte Pflanzen.

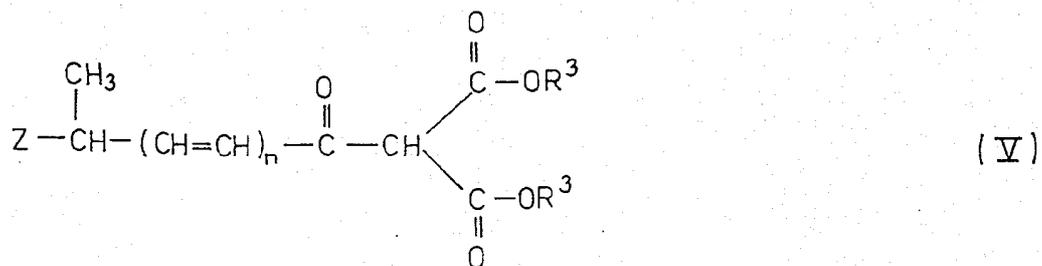
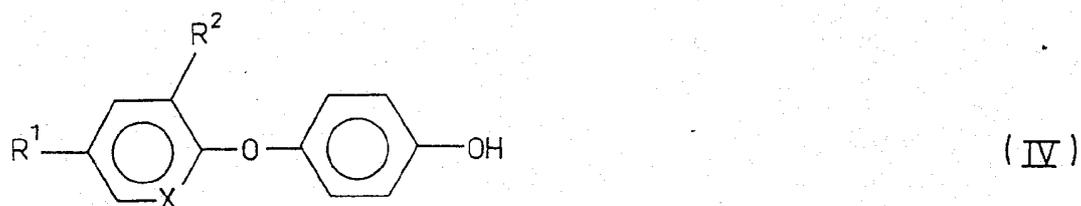
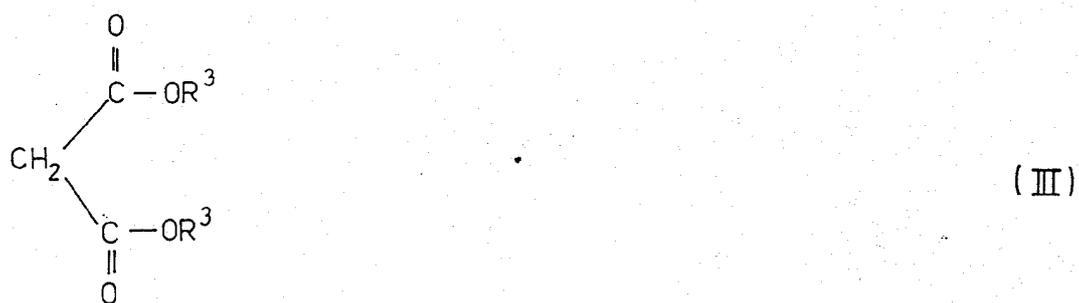
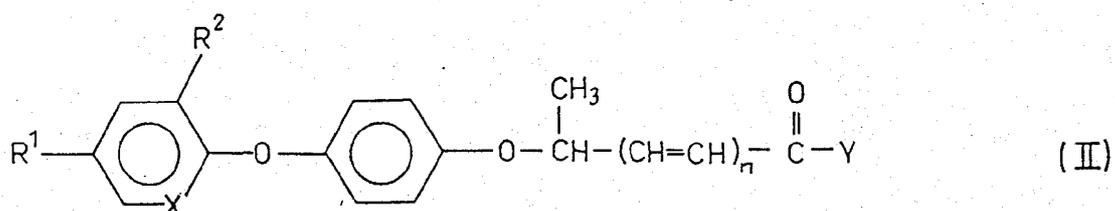
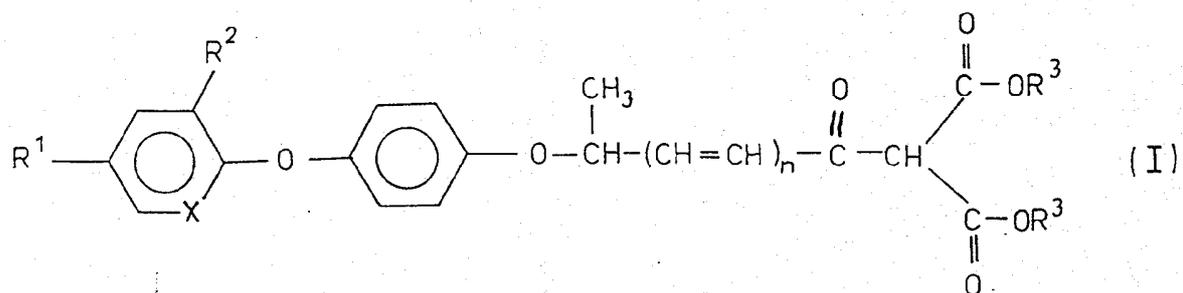
Als Referenzverbindungen werden zwei herbizide Handelsprodukte eingesetzt, nämlich

Dichlofop-methyl (nach chemischer Nomenklatur: Methyl-2-[4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-phenoxy]-propionat); und

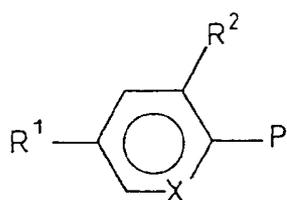
Fluazifop-butyl (nach chemischer Nomenklatur: Butyl-2-[4-(5-Trifluor-methyl-2-pyridyl-oxy)-phenoxy]-propionat).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle III zusammengefaßt. Aus diesen Angaben geht hervor, daß die durchschnittliche Wirksamkeit der erfindungsgemäßen neuen Verbindungen gegen grasartige Unkräuter — insbesondere bei pre-emergenter Behandlung — der der Vergleichssubstanzen klar überlegen ist.

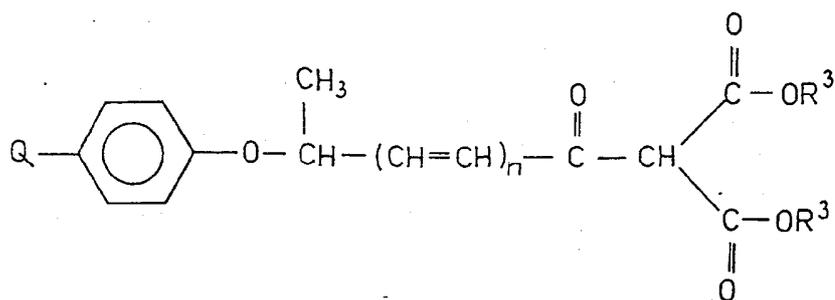
Die Toleranz von verschiedenen Kulturpflanzen gegenüber den erfindungsgemäßen Kompositionen wird nach den in diesem Beispiel beschriebenen Methoden bestimmt. Aus den Testergebnissen geht hervor, daß zweikeimblättrige Kulturpflanzen sämtliche erfindungsgemäßen Kompositionen gut vertragen. Beim Arbeiten mit üblichen herbiziden Dosen treten überhaupt keine phytotoxischen Symptome auf.



255730



(VI)



(VII)