



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 257 762 A5

4(51) A 01 N 43/42
A 01 N 25/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

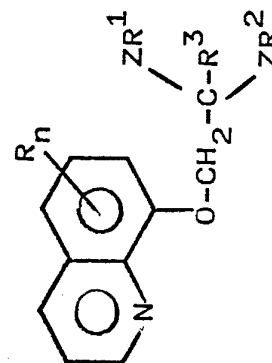
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 305 187 2	(22)	21.07.87	(44)	29.06.88
(31)	P3624859.2	(32)	23.07.86	(33)	DE

(71) siehe (73)
 (72) Sohn, Erich, Dr.; Handte, Reinhard, Dr.; Mildenerger, Hilmar, Dr.; Bauer, Klaus, Dr.; Bieringer, Hermann, Dr., DE
 (73) Hoechst AG, 6230 Frankfurt (Main) 80, DE
 (74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

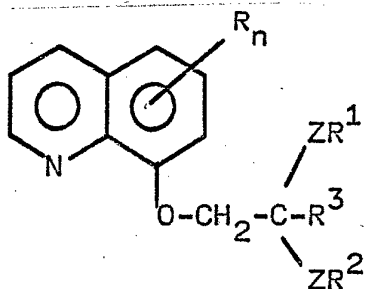
(54) Pflanzenschützende Mittel

(55) Chinolinox-Verbindungen,
 Chinolinoxaldehyd-acetale, Safener, Antidots,
 Fenoxaprop-ethyl
 (57) Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in den
 erfindungsgemäßen Mitteln Verbindungen der Formel I
 angewandt, worin R_n Wasserstoff, Halogen oder Alkyl, Z
 Sauerstoff oder Schwefel, R^1 und R^2 unabhängig
 voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkyl
 oder Phenalkyl oder zusammen eine (gegebenenfalls
 substituierte) C_2 - C_4 -Alkylbrücke und R^3 Wasserstoff oder
 Alkyl bedeuten. Sie sind wirksame Antidots zum Schutz
 von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen
 von Herbiziden. Formel I



Patentansprüche:

1. Pflanzenschützende Mittel, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I oder deren Salz oder N-Oxid



wobei die einzelnen Reste folgende Bedeutung haben:

R Halogen oder (C_1-C_4) Alkyl

Z unabhängig voneinander O oder S

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, (C_1-C_8) Alkyl, (C_3-C_8) -Alkenyl, (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) alkyl, (C_1-C_{12}) -Halogenalkyl mit bis zu 17 Halogenatomen, (C_3-C_{12}) -Halogenalkenyl mit bis zu 17 Halogenatomen oder Phenyl- (C_1-C_2) alkyl, oder

R^1 und R^2 zusammen eine Di-, Tri- oder Tetramethylenkette, die gegebenenfalls durch bis zu zwei (C_1-C_8) Alkyl-, (C_1-C_4) Halogenalkyl- oder (C_1-C_4) Alkoxy- (C_1-C_4) -alkylgruppen und/oder durch eine Oxogruppe substituiert ist,

R^3 H oder (C_1-C_4) Alkyl,

n 0, 1, 2 oder 3

neben üblichen Formulierungshilfsstoffen.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Verbindungen der Formel I R Halogen, Z Sauerstoff, R^1 und R^2 (C_1-C_4) Alkyl oder (C_1-C_2) Alkoxy- (C_1-C_2) -alkyl, R^3 Wasserstoff und n 1 oder 2 bedeuten.
3. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie 5-Chlorchinol-8-yloxy-acetdiethylacetal enthalten.
4. Mittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich ein Herbizid aus der Gruppe der Carbamate, Thiolcarbamate, Halogenacetamide, Phenoxy-, Naphthoxy-, Phenoxyphenoxy-, Chinolyloxyphenoxy-, Chinoxalyloxyphenoxy-, Pyridyloxyphenoxy-, Benzoxazolyloxyphenoxy- und Benzthiazolyloxyphenoxy-carbonsäurederivate enthalten.
5. Mittel gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Herbizid Fenoxaprop-ethyl enthalten.
6. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Pflanzen, Pflanzenteile oder Pflanzennährböden vor, nach oder gleichzeitig mit der Anwendung eines Herbizides mit einer Verbindung gemäß Anspruch 1 behandelt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Verbindung gemäß Anspruch 1 in Kombination mit einem Herbizid aus der Gruppe der Carbamate, Thiolcarbamate, Halogenacetamide, Phenoxy-, Naphthoxy-, Phenoxyphenoxy-, Chinolyloxyphenoxy-, Chinoxalyloxyphenoxy-, Pyridyloxyphenoxy-, Benzoxazolyloxyphenoxy- und Benzthiazolyloxyphenoxy-carbonsäurederivate anwendet.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Verbindungen in Kombination mit Fenoxapropethyl anwendet.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die pflanzenschützenden Mittel und Herbizide im Gewichtsverhältnis (0,01-10):1 anwendet.
10. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden wirksam sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft pflanzenschützende Mittel mit einem Gehalt an neuen Chinolinoxy-Verbindungen zum Schützen von Kulturpflanzen gegen schädigende Nebenwirkungen von Agrochemikalien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere bei der Anwendung von Herbiziden, können unerwünschte Schäden bei den behandelten Kulturpflanzen auftreten.

Besonders bei der Applikation von Herbiziden nach dem Auflaufen der Kulturpflanzen besteht daher oft das Bedürfnis, das Risiko einer möglichen Phytotoxizität durch Zugabe sogenannter „Antidots“ oder „Safener“ zu vermeiden. Als solche Antidots wurde bereits eine Anzahl von Chinolinoxy-Verbindungen beschrieben (EP-A 94349, EP-A 152006).

Ziel der Erfindung

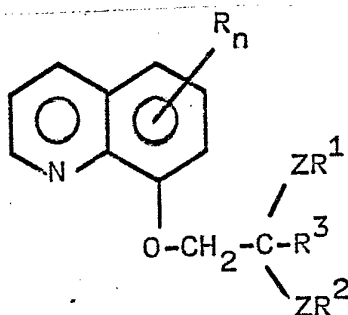
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Mittel mit verbesserten pflanzenschützenden Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften aufzufinden, die als Wirkstoff in pflanzenschützenden Mitteln geeignet sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Chinolinoxy-Verbindungen der Formel I in verschiedenen Kulturen gegenüber dem Stand der Technik überlegene pflanzenschützende Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der Formel



Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Safener für Herbizide, wobei die einzelnen Reste folgende Bedeutung haben:

R unabhängig voneinander Halogen oder (C₁-C₄) Alkyl

Z unabhängig voneinander O oder S

R¹, R² unabhängig voneinander H, (C₁-C₈) Alkyl, (C₃-C₈) Alkenyl, (C₁-C₄) Alkoxy-(C₁-C₄) alkyl, (C₁-C₁₂) Halogenalkyl mit bis zu 17 Halogenatomen, (C₃-C₁₂) Halogenalkenyl mit bis zu 17 Halogenatomen oder Phenyl-(C₁-C₂) alkyl, oder

R¹ und R² zusammen eine Di-, Tri- oder Tetramethylenkette, die gegebenenfalls durch bis zu zwei (C₁-C₈) Alkyl-, (C₁-C₄) Halogenalkyl- oder (C₁-C₄) Alkoxy-(C₁-C₄) alkylgruppen und/oder durch eine Oxogruppe substituiert ist,

R³ H oder (C₁-C₄) Alkyl

n 0, 1, 2 oder 3

sowie deren Salze und N-Oxide.

Die Verbindungen sind — mit einer Ausnahme — neu. Bekannt ist lediglich das α-Chinolinoxy-acetaldehyd-diethylacetal (Tokyo Gakugei Daigaku Kiyo, Dai-4-bumon 34 [1982], 55-59).

In der Definition von R bedeutet „Halogen“ bevorzugt Chlor oder Brom, während in R¹ und R² „Halogen“ vorzugsweise für Fluor oder Chlor steht.

R = (C₁-C₄) Alkyl ist vorzugsweise Methyl

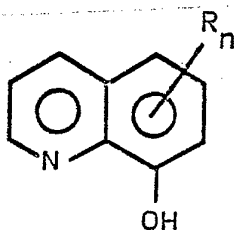
R¹ und R² können z. B. folgende Bedeutungen annehmen:

Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, i-Propyl, n-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl, Methallyl, Crotyl, Octenyl-(6), CF₃, CCl₃, CCl₂CH₃, CHCl-CCl₃, CHF-CCl₃, CHCl-CCl₂-CH₃, CCl₂-CH=CF₂, Benzyl oder Phenethyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R Halogen, Z Sauerstoff, R¹ und R² (C₁-C₄) Alkyl oder (C₁-C₂) Alkoxy-(C₁-C₂) alkyl, R³ Wasserstoff und n 1 oder 2 bedeuten.

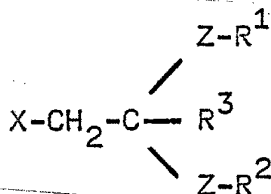
Unter organischen und anorganischen Säuren sind solche zu verstehen, die in der Lage sind, die Verbindungen der Formel I zu protonieren wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Trichloressigsäure, Alkyl- oder Arylsulfonsäuren.

Gegenstand der Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel II



(II)

mit Verbindungen der Formel (III)



(III)

worin die Reste die oben angegebene Bedeutung haben und X für eine Abgangsgruppe steht, umgesetzt und gewünschtenfalls die so erhaltene Acetale der Formel (I) durch Umacetalisierung in andere Derivate der Formel (I) bzw. Verbindungen der Formel I in ihre Salze oder N-Oxide überführt.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (II) mit Verbindungen der Formel (III) erfolgt üblicherweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt zwischen 50°C und 100°C, vorteilhaft in Gegenwart eines Lösungsmittels und einer Hilfsbase. Als Lösungsmittel eignen sich z. B. niedere Alkohole, Benzol, Toluol oder Dioxan; geeignete Hilfsbasen sind K_2CO_3 oder Na_2CO_3 . Für einige Derivate der Formel (I) ist es vorteilhaft, die Verbindungen der Formel (II) mit einer einfach zugänglichen Verbindung der Formel (III) zu alkylieren und diese dann durch Umacetalisieren in die gewünschte Verbindung der Formel (I) zu überführen, zum Beispiel durch Erhitzen mit einem geeigneten Alkohol, Dialkohol oder Mercaptan im Überschuß oder unter Verwendung eines inerten Lösungsmittels, vorteilhaft in Gegenwart eines sauren Katalysators wie H_2SO_4 , p-Toluolsulfonsäure oder Trifluormethansulfonsäure in einem organischen Lösemittel. Gewünschtenfalls können die Verbindung der Formel (I) nach den üblichen Methoden in ihre N-Oxide oder in ihre Salze überführt werden (vgl. J. Org. Chem. **18**, 534 [1953]).

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I zeichnen sich dadurch aus, daß sie in niedrigen, d. h. subtoxischen Konzentrationen in Kombination mit Herbiziden ausgebracht werden und dann in der Lage sind, schädliche Nebenwirkungen der letzteren zu antagonisieren, d. h. völlig aufzuheben, ohne deren herbizide Wirksamkeit zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel genau erheblich vergrößert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln, insbesondere Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pflanzen, Pflanzenteile oder Pflanzennährböden mit einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit den Pflanzenschutzmitteln behandelt. Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen mittels Verbindungen der Formel I herabgesetzt werden können, sind z. B. Carbamate, Thiolcarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxy-carbonsäurederivate sowie Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-, Benzoxazyloxy-, Benzthiazolyloxy-phenoxy-carbonsäureester und ferner Dimedonoximabkömmlinge. Bevorzugt hierin sind Phenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester.

Beispielsweise seien, ohne daß dadurch eine Beschränkung erfolgen soll, Herbizide aus folgenden Klassen genannt:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäure-(C_1-C_4)-alkyl-, subst.-(C_1-C_4)-alkyl-, (C_2-C_4)-alkenyl- und (C_3-C_4)-alkinylester wie

1. 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester(Diclofop-methyl),
2. 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
3. 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
4. 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
5. 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester
6. 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
7. 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,
8. 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester,
9. 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester(Fenoxaprop-ethyl),
10. 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,
11. 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
12. 2-(4-(5-Trifluormethyl-2pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester(Fluazifop-butyl),
13. 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalinyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester
14. 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurethimethylsilylmethylester
15. 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethoxy-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

B) Chloracetanilide wie

1. N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid,
2. N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-2-methyl-6-ethyl-chloracetanilid,
3. N-(3-Methyl-1,2,4-oxdiazol-5-ylmethyl)-chloroessigsäure-2,6-dimethylanilid,

C) Thiolcarbamate wie

1. S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat oder
2. S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat,

D) Dimedon-Derivate wie

1. 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on,
2. 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on oder
3. 2-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol
4. 2-(N-Ethoxypropionamidoyl)-5-mesityl-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on
5. 2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-3-hydroxy-5-(thian-3-yl)-2-cyclohexen-1-on,

Dabei sind sowohl die Enantiomerengemische in beliebigen Verhältnissen als auch die reinen Antipoden erfaßt.

Das Mengenverhältnis Antidot:Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen zwischen 0,01 und 10 Teilen Antidot auf 1 Teil Herbizid schwanken. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Antidot sind abhängig vom Typ des verwendeten Herbizids bzw. Antidots sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Versuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr und Sojabohne.

Die Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beheizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein.

Grundsätzlich kann das Antidot vor, nach oder gleichzeitig mit einem Herbizid angewendet werden, bevorzugt ist jedoch die gleichzeitige Anwendung in Form von Tankmischungen oder gegebenenfalls Fertigformulierungen.

Für die Anwendung können die Verbindungen der Formel I mit üblichen Formulierungshilfsmitteln zu Stäubemitteln, Spritzpulvern, Dispersionen, Emulsionskonzentraten, Granulaten oder Mikrogranulaten zubereitet werden, die den Wirkstoff in Konzentrationen von 2–80% enthalten und entweder als solche angewendet werden (Stäubemittel, Pellets) oder vor der Anwendung in einem Lösungsmittel (Wasser) gelöst oder dispergiert werden.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate und Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, disbutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium, oder auch oleoymethyltaurinsäures Natrium enthalten. Die Herstellung erfolgt in üblicher Weise, z. B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z. B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil auch ganz oder teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Fettalkohol-Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel kann man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit oder Diatomeenerde erhalten.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentrationen mittels Bindemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsäurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise, gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln, granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten mindestens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser.

Staubbörmige und granuliert zubereitete Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

A. Formulierungsbeispiele

- a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gewichtsteile Safener und 90 Gewichtsteile Talkum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile Safener, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoymethyltaurinsäures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile Safener mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8Aeo) und 71 Gewichtsteilen parafinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen Safener, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

B. Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1:

5-Chlorchinol-8-yloxy-acetdiethylacetal (1)

180g 5-Chlor-8-hydroxychinolin, 237g 2-Bromacetdiethylacetat und 200g Kaliumcarbonat werden in 800ml Dimethylformamid 4h bei 120°C gerührt. Nach Abkühlen gießt man auf 2,5l Wasser, saugt ab und trocknet im Vakuum, Fp 51–53°C.

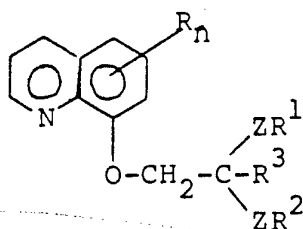
Beispiel 2:

5-Chlorchinol-8-yloxy-acetdi(2,2,3,4,4,4-hexafluorbutan-1-yl)acetal (2)

30g (1) werden in 100ml 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutan-1-ol gelöst, mit 10ml Schwefelsäure versetzt und 6h bei 60°C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert mit 50ml Wasser verdünnt, mit Essigester aufgenommen, mit NaHCO₃-Lösung neutralgewaschen, eingengt und über Kieselgel chromatographiert. Die Verbindung wurde durch H-NMR-Spektrum charakterisiert.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind beispielhaft eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel I aufgeführt.

Tabelle 1



Beisp.-Nr.	R _n	Z	R ₁	R ₂	R ₃	Fp. [°C]
3.	H	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
4.	H	O		-CH ₂ -CH ₂ -	H	
5.	H	O	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	
6.	5-Cl	O	CH ₃	CH ₃	H	86–90
7.	5-Cl	O		-CH ₂ CH ₂ -	H	87–90
8.	5-Cl	O		-CH ₂ CH(n-C ₈ H ₁₇)-	H	60–61
9.	5-Cl	O		-CH ₂ C(CH ₃) ₂ CH ₂ -	H	135–137
10.	5-Cl	O	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	
11.	5-Cl	O	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	H	Oel
12.	5-Cl	O		-CH ₂ CH ₂ -	CH ₃	Oel
13.	5-Cl	O	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	
14.	5-Cl	O	CH ₂ -Ph	CH ₂ Ph	H	109–110
15.	5-Cl	O	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	H	
16.	5-Cl	O	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	Oel
17.	5-Cl	O	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₅	H	Oel
18.	5-Cl	O	CH ₂ CF ₂ CHFCF ₃	C ₂ H ₅	H	34–39
19.	5-Cl	O	CH ₂ CH=CHC ₈ F ₁₇ (n)	C ₂ H ₅	H	Oel
20.	5-Cl	O	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CCl ₃	H	
21.	5-Cl	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	H	Oel
22.	5-Cl	O		-CH ₂ CH(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl)	H	
23.	5-Cl	O		-CH ₂ CH(C ₂ H ₄ O-C ₂ H ₅)	H	
24.	5-Cl	O		-CH ₂ CO-	H	
25.	5-Cl	O/S		-CH ₂ CH ₂ -	H	
26.	5-Cl	S	CH ₂ Phenyl	CH ₂ Phenyl	H	
27.	5-Cl	S		-CH ₂ CH ₂ -	H	
28.	N-Oxid von 1					Oel
29.	5-Br	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	
30.	5-Br	O	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	H	
31.	5,7-Cl ₂	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	38–40
32.	5,7-Cl ₂	O		-CH ₂ CH ₂ -	H	
33.	N-Oxid von 31					
34.	2-CH ₃	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Oel
35.	2-CH ₃	O	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	H	
36.	5,7-Br ₂	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Oel
37.	5,7-Br ₂ , 2-CH ₃	O	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	70–71

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

Weizen und Gerste wurden im Gewächshaus bis zum 3–4 Blattstadium herangezogen und dann nacheinander mit den erfindungsgemäßen Safenern und einem handelsüblichen Herbizid behandelt. Die Verbindungen wurden in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen ausgebracht. Einige Wochen nach der Behandlung (Weizen: 3 Wochen, Gerste: 2 Wochen) wurde das Ausmaß der Pflanzenschädigung durch das Herbizid visuell ermittelt, wobei insbesondere die Wachstumshemmung berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse aus Tabelle 2 veranschaulichen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen selbst bei starken Überdosierungen des Herbizids schwere Schädigungen bei den Kulturpflanzen stark reduzieren, geringere Schadsymptome völlig aufheben können. Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich deshalb in ausgezeichnete Weise zur selektiven Unkrautbekämpfung in Kulturpflanzen.

Tabelle 2

Verbindung	Dosis kg/ha	Schädigung in %	
		TA	HV
Herbizid	2,0	85	—
H ₁	0,2	—	90
1 + H ₁	2,0 + 2,5	25	—
	0,2 + 2,5	—	20
31 + H ₁	2,0 + 2,5	40	—
	0,2 + 2,5	—	—
7 + H ₁	2,0 + 2,5	40	—
	0,2 + 2,5	—	—
28 + H ₁	2,0 + 2,5	30	—
	0,2 + 2,5	—	40
12 + H ₁	2,0 + 2,5	35	—
	0,2 + 2,5	—	70
11 + H ₁	2,0 + 2,5	33	—
	0,2 + 2,5	—	75
21 + H ₁	2,0 + 2,5	40	—
	0,2 + 2,5	—	75
6 + H ₁	2,0 + 2,5	10	—
	0,2 + 2,5	—	30
18 + H ₁	2,0 + 2,5	20	—
	0,2 + 2,5	—	50
19 + H ₁	2,0 + 2,5	45	—
	0,2 + 2,5	—	75
17 + H ₁	2,0 + 2,5	30	—
	0,2 + 2,5	—	40
16 + H ₁	2,0 + 2,5	25	—
	0,2 + 2,5	—	60
34 + H ₁	2,0 + 2,5	30	—
	0,2 + 2,5	—	—
8 + H ₁	2,0 + 2,5	40	—
	0,2 + 2,5	—	40
9 + H ₁	2,0 + 2,5	40	—
	0,2 + 2,5	—	60

Abkürzungen:

H₁ = Fenoxaprop-ethyl (Ethyl 2-[4-(6-Chlorbenzoxazolyloxy)-phenoxy]-propionat)
 TA = Triticum aestivum (Weizen)
 HV = Hordeum vulgare (Gerste)

Beispiel 2

Getreide und Schadgräser wurden unter optimalen Wuchsbedingungen im Gewächshaus bis zum 3–4 Blattstadium angezogen und mit Mischungen der erfindungsgemäßen Verbindungen und Herbiziden behandelt. Die Präparate wurden in Form wäßriger Suspensionen bzw. Emulsionen ausgebracht. 3–4 Wochen nach Applikation wurden die Versuchspflanzen auf Wachstumsveränderungen und Schädigung im Vergleich zu unbehandelten bzw. mit den Herbiziden allein behandelten Kontrollen visuell bonitiert. Die Ergebnisse aus Tabelle 3 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen an Kulturpflanzen wirkungsvoll verhindern können, ohne die herbizide Wirkung gegen Schadgräser zu beeinträchtigen.

Tabelle 3

Safenerwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei Weizen und Flughafer

Verbindung	Dosis kg/ha	herbizide Wirkung in %	
		TA	AVF
H ₁	2,0	40	—
	0,3	—	100
H ₁ + 1	2,0 + 1,0	15	—
	2,0 + 0,25	10	—
	0,3 + 1,0	—	100
	0,3 + 0,25	—	100

Abkürzung: AVF = Avena fatua (Flughafer)