



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **391 791 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1115/86

(22) Anmeldetag: 8. 2.1983

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1990

(45) Ausgabetag: 26.11.1990

(51) Int.Cl.⁵ : **ADIN 43/00**
ADIN 37/18,
//C07D 333/36, 231/40, 261/14,
275/02, 207/34, 307/66, 333/40

(62) Ausscheidung aus Anmeldung Nr.: 423/83

(30) Priorität:

9. 2.1982 GB 8203636 beansprucht.
13. 9.1982 GB 8226006 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

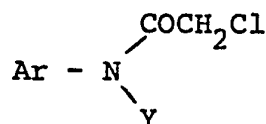
EP-B1-0023305 EP-B1-0023308

(73) Patentinhaber:

SANDOZ-ERFINDUNGEN VERWALTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.
A-1235 WIEN (AT).

(54) MITTEL ZUR BEKÄMPFUNG VON UNERWÜNSCHTEN PFLANZEN

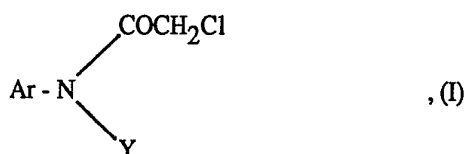
(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, die als wirksamen Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthalten.



AT 391 791 B

Die Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wirksamen Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen Formel

5



10

enthalten

worin Ar eine durch einen oder mehrere Substituenten der Reihe Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, C₁₋₄Alkyl-S, C₁₋₄Alkyl-SO, C₂₋₄-Alkanoyl, C(=NOC₁₋₄Alkyl)-C₁₋₃alkyl, C(OC₁₋₄Alkyl)₂-C₁₋₃alkyl, und C₁₋₅Alkoxy-carbonyl substituierte heteroaromatische Gruppe der Reihe Thien-3-yl, Furan-3-yl, Pyrrol-3-yl, Isoxazol-4-yl, Isothiazol-4-yl und Pyrazol-4-yl bedeutet,

15

und Y für einen Kohlenwasserstoff ausgewählt aus der Reihe C₃₋₈Alkenyl und C₃₋₈Alkynyl, steht, der unsubstituiert oder durch Halogen, ausgewählt aus der Reihe F, Cl oder Br, substituiert ist; oder für durch F, Cl oder Br substituiertes C₁₋₈Alkyl steht;

20

oder eine Gruppe CHR₁-COY₁ bedeutet, in der R₁ für H oder C₁₋₅Alkyl steht, und

Y₁ Hydroxy, C₁₋₅Alkoxy, C₃₋₅Alkynyloxy, C₁₋₄Alkylamino, Di-(C₁₋₄Alkyl)amino oder NH-N=C(C₁₋₃)Alkyl)₂ bedeutet,

oder eine Gruppe R₂-Az bedeutet,

in der R₂ für unsubstituiertes oder durch C₁₋₅Alkyl substituiertes CH₂ oder CH₂-CH₂ steht,

25

und Az einen heteroaromatischen Ring bedeutet ausgewählt aus 1-Pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 2-Pyrimidinyl, oder aus einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Substituenten der Reihe C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkylthio substituierten Furyl, Thienyl-, Thiazolyl-, Isoxazolyl-, 1,3,4-Oxadiazolyl-, 1,2,4-Oxadiazolyl-, 1,3,4-Thiadiazolyl- oder 1,3,4-Triazolylring,

oder eine Gruppe A-OR₃ bedeutet,

30

worin R₃ für H oder für gegebenenfalls durch Halogen, CN, oder C₁₋₄Alkoxy substituiertes C₁₋₈Alkyl,

und A einen unsubstituierten oder durch C₁₋₅Alkoxy monosubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der mit R₃ verknüpft sein kann, unter Bildung eines 1,3-Dioxolanringes, wobei die N- und O-Atome, die mittels A verbunden sind, durch bis zu 3 Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind;

oder eine Gruppe CHR₅-CHR₅'=NOR₄

35

worin R₄ C₁₋₄Alkyl

und R₅ und R₅' unabhängig voneinander H oder CH₃, bedeuten.

Eine geeignete Bedeutung von A-O-R₃, falls A mit R₃ zu einem Ring verknüpft ist, ist z. B. 1,3-Dioxolan-2-yl-C₁₋₃alkylen.

40

Falls A nicht mit R₃ zu einem Ring verknüpft ist, bedeutet A insbesondere eine nicht-aromatische, insbesondere eine C₁₋₈Alkyl-Gruppe die das O- und N-Atom an denen es gebunden ist mit 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen trennt. Eine geeignete Bedeutung von A ist z. B. die CH₂ oder CH₂-CH₂ Gruppe sowie monomethylierte Derivate davon, insbesondere CH₂, CH(CH₃), CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂; R₃ ist dann insbesondere C₁₋₃Alkyl wie CH₃, C₂H₅ und nC₃H₇.

45

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise erhalten werden, indem man ein Chloracetamid der allgemeinen Formel



50

worin Ar obige Bedeutung besitzt, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



worin Y obige Bedeutung besitzt und L eine unter den Bedingungen einer N-Alkylierungsreaktion abspaltbare Gruppe bedeutet, umsetzt.

Obiges Verfahren kann analog zu bekannten Verfahren, nach für die N-Alkylierung von Amiden bekannten Methoden durchgeführt werden. Die Umsetzung wird zweckmäßig in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel, z. B. Dimethoxyäthan oder Acetonitril, oder in einem wäßrigen/organischen Zweiphasensystem in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators durchgeführt.

Geeignete Bedeutungen von L (in der Formel IV) sind Cl, Br oder den Sulfonyloxyrest einer organischen Sulfonsäure wie Mesyloxy oder p-Tosyloxy.

Die Verbindungen der Formel III werden insbesondere in Salzform, vorzugsweise in Alkalimetallsalzform, z. B. in Na-Salzform verwendet. Solche Salze können auf bekannter Weise durch Umsetzung einer Verbindung der Formel III mit einer Base wie einem Alkalimetallamid-, hydrid-, -hydroxid oder -alkoholat erhalten werden.

Die Verbindungen der Formel I können nach bekannter Weise aus dem Reaktionsgemisch isoliert und aufgearbeitet werden.

Die Verbindungen der Formel I besitzen ein oder mehrere asymmetrische Zentren und können demnach in optisch aktiven, diastereomeren, racemischen oder geometrischen isomeren Formel bestehen. Im allgemeinen werden solche Verbindungen als Gemisch gemäß der Erfindung verwendet, wenn auch die Auftrennung analog zu bekannten Methoden erfolgen kann.

Die Verbindungen der Formel III werden durch N-Acylierung eines Amins der allgemeinen Formel



worin Ar obige Bedeutung besitzt, mit Chloracetylchlorid erhalten.

Sofern die Herstellung der Ausgangsverbindungen nicht beschrieben ist, sind diese bekannt oder können sie analog zu bekannten bzw. hierin beschriebenen Methoden hergestellt und gereinigt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen herbizide Wirkung, wobei herbizid hier in allgemeinem Sinne, als ein Mittel das eine Wachstumshemmung oder Wachstumsbeeinflussung von Pflanzen erlaubt, zu verstehen ist. Mit Pflanzen sind keimende Samen, Keimlinge und etablierte Vegetation inklusiv unterirdische Teile gemeint.

Die wertvolle herbizide Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel geht z. B. aus den Schäden hervor, die mit Testmengen von 1.4 bis 5.6 kg einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) /ha nach pre- oder post-em Applikation (Vor- oder Nachaufspray) bei mono- und dicotylen Pflanzen wie *Lepidium sativum*, *Avena sativa*, *Agrostis alba* und *Lolium perenne* beobachtet werden. Aufgrund dieser herbiziden Wirkung kommen die erfindungsgemäßen Verbindungen bei der Bekämpfung von dikotylen oder monokotylen Unkräutern in Betracht, wie dies durch ergänzende Bestimmungen mit repräsentativen Verbindungen bestätigt wird mit Testmengen entsprechend einer Applikationsmenge von 0.2 bis 5.0 kg (z. B. 0.2, 1.0 und 5.0 kg) pro ha einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) auf dikotylen Unkräuter wie *Amaranthus retroflexus*, *Capsella bursa-pastoris*, *Chenopodium alba*, *Stellaria media*, *Senecio vulgaris*, *Galium aparine*, und auf Gräser wie *Agropyron repens*, *Agrostis alba*, *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-Ventii*, *Avena fatua*, *Echinochloa crus-galli*, *Bromus tectorum*, *Sorghum halepense*, *Digitaria* spp und *Setaria* spp. Ergänzende Versuche zeigen eine günstige Bodenresistenz der erfindungsgemäßen Mittel.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind weniger toxisch gegen Nutzpflanzen als gegen Unkräuter. Die selektive herbizide Wirkung wird z. B. in Mais, Soja, Baumwolle, Zuckerrüben, Kartoffeln, Alfalfa, Sonnenblumen, Raps, Erdnüssen und Flachs beobachtet, je nach verwendeter Substanz und Applikationsmenge. Die erfindungsgemäßen Mittel sind demnach auch für die Verwendung als selektive Herbizide in Nutzpflanzen geeignet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können und werden vorteilhaft zusammen mit für Herbizide akzeptablen Verdünnern verwendet. Geeignete Mittel enthalten 0.01 bis 99 Gewichts % an Wirkstoff, 0 bis 20 % für Herbizide akzeptable oberflächenaktive Stoffe und 1 bis 99.99 % eines festen oder flüssigen Verdünners. Höhere Verhältnisse oberflächenaktive Stoffe : Wirkstoff sind manchmal erwünscht und werden erfüllt durch Einbeziehen in die Zubereitung oder im Tankmix. Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Mittel enthalten im allgemeinen 0.01 bis 25 Gewichts-% an Wirkstoff.

Geringere Mengen an Wirkstoff können selbstverständlich anwesend sein, je nach beabsichtigter Anwendung und physikalischen Eigenschaften des Wirkstoffes. Konzentrierte Zubereitungsformen, die vor Anwendung verdünnt werden, enthalten 2 bis 90 Gewichts-% vorzugsweise 10 bis 80 Gewichts-% an Wirkstoff.

Beispiele geeigneter Mittel gemäß der Erfindung umfassen Stäubemittel, Granulate, Pellets, Suspensionskonzentrate, Spritzpulver (wetable powders), Emulsionskonzentrate usw. Sie werden nach bekannten Methoden, z. B. durch Mischung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) mit Verdünnern erhalten. Flüssige Zubereitungen werden z. B. durch Mischen der Bestandteile, feinkörnige feste Zubereitungen durch Mischen und Mahlen, Suspensionskonzentrate durch Naßmahlen und Granulate und Pellets durch Imprägnieren oder Beschichten von vorgelegten Trägern mit Wirkstoff oder durch Agglomerationstechniken (Fließbett z. B.) erhalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch in Form von Mikrokapseln vorliegen.

Für Herbizide akzeptable Additive können ebenfalls in den herbiziden Zubereitungen verwendet werden z. B. um die Wirkung zu verbessern und um Schäumen, Kleben und Korrosion zu vermeiden.

Der Begriff oberflächenaktive Stoffe, wie hierin verwendet, bedeutet jedes für Herbizide akzeptable Material,

das Emulgierbarkeit, Benetzbarkeit und Dispersionsfähigkeit verleiht bzw. die Verbesserung anderer Oberflächeneigenschaften wie z. B. Ausbreitung und Haftung auf Pflanzenteilen bewirkt.

Beispiele solcher oberflächenaktiven Stoffe sind Natriumligninsulfonat und Laurylsulfat.

Der Begriff Verdünner, wie hierin verwendet, bedeutet ein flüssiges oder festes für herbizide akzeptables Material, das verwendet wird, um den Wirkstoff zu einer brauchbaren oder gewünschten Form zu verdünnen. Für Stäubemittel oder Granulate ist dies z. B. Talk, Kaolin oder Diatomeenerde, für flüssige konzentrierte Formel z. B. ein Kohlenwasserstoff wie Xylol oder ein Alkohol wie Isopropanol, und für flüssige Applikationsformen z. B. Wasser oder Dieselöl.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können auch andere Stoffe, die biologische Wirkung besitzen, enthalten, wie z. B. Verbindungen mit ähnlicher oder komplementärer herbizider Wirkung oder Verbindung mit antagonistischer, fungizider oder insektizider Wirkung.

Es werden im folgenden spezifische Beispiele herbizider Zubereitungen beschrieben. (Teile sind Gewichtsteile).

Beispiel A: Spritzpulver

25 Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), z. B. die Verbindung Nr. 19 (Tabelle A), 25 Teile feines, synthetisches Silikat, 2 Teile Natriumlaurylsulfat, 3 Teile Natriumligninsulfonat und 45 Teile fein verteiltes Kaolinit werden so lange gemischt und gemahlen bis die mittlere Teilchengröße ca. 5 Mikron ist. Das erhaltene Spritzpulver wird vor Anwendung mit Wasser verdünnt zu einer Spritzbrühe mit gewünschter Konzentration.

Beispiel B: Emulsionskonzentrat

20 Teile einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), z. B. die Verbindung Nr. 19 (Tabelle A), 40 Teile Xylol, 30 Teile Dimethylformamid und 10 Teile eines Emulgators (z. B. ATLOX 4851 B, eine Mischung von Ca-Alkylarylsulfonat und polyäthoxyliertem Triglycerid der Atlas Chemie GmbH) werden kräftig gemischt bis eine homogene Flüssigkeit erhalten ist. Das so erhaltene Emulsionskonzentrat wird vor Gebrauch mit Wasser verdünnt.

Beispiel C: Granulat

5 kg einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), z. B. die Verbindung Nr. 19 (Tabelle A) werden in 25 l CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird dann zu 95 kg Attapulgit der Körnung 24/48 mesh/inch gegeben und vermischt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

In den nachfolgenden Herstellungsvorschriften werden Verfahren für die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) beschrieben, die als Wirkstoff in den erfindungsgemäßen Mittel Verwendung finden können.

Herstellungsvorschrift 1: N-Chloracetyl-N-(2-carbomethoxy-4-methyl-thien-3-yl)-alanin-ethylester

9.9 g (0.04 Mol) N-(2-Carbomethoxy-4-methyl-thien-3-yl)-chloracetamid werden portionenweise zu einer gut gerührten Suspension von 1.5 g (0.05 Mol) NaH (80 %-ige Dispersion in Mineralöl) in 250 trockenem Dimethoxyethan (DME) gegeben.

Nach beendeter Zugabe wird die verbleibende Lösung des Na-Salzes noch eine zusätzliche Stunde bei 50° gerührt, dann stehengelassen, bis sie auf Raumtemperatur abgekühlt ist, und anschließend mit einer Lösung von 7.25 g (0.04 Mol) Ethyl-2-bromopropionat in 50 ml trockenem DME behandelt.

Nach einer Reaktionsperiode von 4 Stunden bei 50° wird die Mischung filtriert und im Vakuum (50°/0,013 mbar) eingedampft. Das verbleibende braune Öl wird, nach Chromatographie an Kieselgel (eluiert mit Diethyläther-Hexan 2:1) einer Kugelrohrdestillation unterworfen, wobei die analytisch reine Titelverbindung, Sdp. 135°/0,0065 mbar erhalten wird.

Herstellungsvorschrift 2: N-(1H-Pyrazol-1-ylmethyl)-N-(2,4-dimethyl-thien-3-yl)-chloracetamid

Zu einer gut gerührten Mischung von 19.35 g (0.095 Mol) N-(2,4-Dimethyl-thien-3-yl)chloracetamid, 4.15 g (0.01 Mol) Benzyltrimethylhexadecyl-ammoniumchlorid, 40 g (1 Mol) NaOH, 200 ml CH_2Cl_2 und 40 ml H_2O werden 17 g (0.11 Mol) festes 1-Chlormethyl-pyrazol-hydrochlorid derart gegeben, daß die Temperatur die 25° nicht übersteigt.

Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch während 2 1/2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 100 ml H_2O zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 3 200 ml Portionen Wasser gewaschen, getrocknet über Na_2SO_4 und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Eluierung mit Hexan-Diethyläther 1 : 1 liefert die analytisch reine Titelverbindung in Form eines Sirups, der kristallisiert nach Kühlung über Nacht auf -20°, Smp. 88-89° (Kristallisation in Diethyläther).

Herstellungsvorschrift 3: N-(chloracetyl)-N-(3,5-dimethyl-isoxazol-4-yl)-alanin-ethylester

9.4 g (0.05 Mol) N-(3,5-Dimethylisoxazol-4-yl)chloracetamid in 150 ml trockenem CH₃CN werden zu einer (80 % Dispersion in Mineralöl) in 25 ml trockenem CH₃CN getropft.


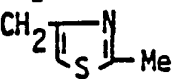
5 Nach Beendigung der exothermen Reaktion (34°) wird die Lösung des Salzes stehengelassen, bis sie auf Raumtemperatur abgekühlt ist, und dann mit 9.05 g (0.05 Mol) Ethyl 2-brompropionat in 25 ml trockenem CH₃CN behandelt.

10 Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch während 3 Stunden auf 50° erhitzt und dann zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Diethyläther aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Eindampfen des Filtrates verbleibt ein Öl, das an Kieselgel chromatographiert wird. Eluierung mit Diethyläther-Hexan 1:1 ergibt die Titelverbindung vom Smp. 49-50°.

Die folgenden Verbindungen der Formel I werden analog zu dem in den Herstellungsvorschriften 1 bis 3 beschriebenen Verfahren erhalten: (Me ist CH₃; Et ist C₂H₅).

15

TABELLE A

Verbindung Nr.	Aryl	Y	Charakterisierung
1	4-Me-thien-3-yl	CH ₂ OC ₂ H ₅	Smp. 25-26°
20 2	"	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Rf = 0.45 (Cyclohexan/Ethylacetat 1:1)
3	2-Me-thien-3-yl	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	Rf = 0.3 (Cyclohexan/Ethylacetat 6:4)
4	2,4-diMe-thien-3-yl	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	Smp. 85-86°
5	"	CH ₂ -C≡CH	Smp. 95-96°
6	"	CH ₂ CF ₃	Smp. 60-61°
25 7	"	CH ₂ -C(Cl)=CH ₂	Smp. 59-61°
8	"	CH ₂ -C(Br)=CH ₂	Smp. 45-46°
9	"	CH ₂ -COOH	Smp. 145-48°
10	"	CH ₂ COOMe	Smp. 48-49°
11	"	CH ₂ COOEt	n _D ²⁰ = 1.5345
30 12	"	CH ₂ COOC ₃ H ₇ i	Sdp. 118-21°/0,0065 mbar
13	"	CH ₂ -COOC(CH ₃) ₂ C≡CH	Smp. 77-79°
14	"	CH(CH ₃)COOCH ₃	n _D ²⁰ = 1.5342
15	"	CH(CH ₃)COOC ₃ H ₇ i	n _D ²⁰ = 1.5192
16	"	CH ₂ CON(CH ₃) ₂	Smp. 82-84°
35 17	"	CH ₂ CONHC ₃ H ₇ i	Smp. 135-137°
18	"	CH ₂ CONHN=C(CH ₃) ₂	Smp. 141°
19	"	CH ₂ -(1-pyrazolyl)	Smp. 88-89°
20	"	CH(CH ₃)(1-pyrazolyl)	Smp. 76-78°
21	"	CH ₂ -(3,5-diMe-pyrazolyl-1)	Smp. 143-144°
40 22	"	CH(CH ₃)- 	Smp. 132-133°
23	"	CH ₂ (2-furyl)	Smp. 78-79°
24	"	CH ₂ -(2-thienyl)	Smp. 57-59°
45 25	"	CH ₂ - 	Smp. 66-67°
26	"	3-Me-isoxazol-5-yl-CH ₂	Smp. 77-78°

50

TABELLE A (Fortsetzung)

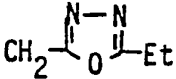
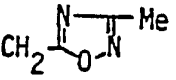
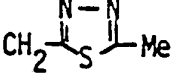
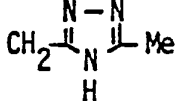
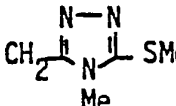
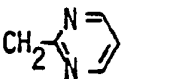
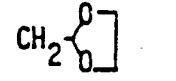
5	Verbindung Nr.	Aryl	Y	Charakterisierung
10	27	2,4-diMe-thien-3-yl		Smp. 54-56°
15	28	"		Smp. 71-72°
20	29	"		Smp. 110-15°
25	30	"		Smp. 119-25°
30	31	"		Smp. 120-22°
35	32	"		Smp. 68-70°
40	33	"	CH ₂ OEt	Smp. 115°/0,0013 mbar
	34	"	CH ₂ OCH _{7n}	n _D ²⁰ = 1.5280
	35	"	CH ₂ OC ₄ H _{9n}	Sdp. 110-11°/0,0013 mbar
	36	"	CH(Me)OMe	Smp. 48-50°
	37	"	CH(Et)OMe	Smp. 55-57°
45	38	"	CH ₂ CH ₂ OMe	Smp. 54-55°
	39	"	CH ₂ CH ₂ OEt	Sdp. 110°/0,013 mbar
	40	"	CH ₂ CH ₂ O ₃ H _{7n}	Rf = 0.36 (Diethyläther/Hexan 1:1)
	41	"	CH(Me)CH ₂ OMe	Sdp. 148-150°/0,04 mbar
50	42	"		Smp. 76-78°
	43	"	CH(Me)OCH ₂ CH ₂ Cl	Smp. 62-64°
55	44	"	CH(OMe)CH ₂ OMe	Rf = 0.3 (Diethyläther/Hexan 1:1)
	45	"	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	Sdp. 117-18°/0,0065 mbar
	46	"	CH(Me)OCH ₂ CH ₂ CN	Smp. 59-64°
	47	"	CH ₂ -CH=NOMe	Rf = 0.31 (Hexan/Ethylacetat 3:2)

TABELLE A (Fortsetzung)

5	Verbindung Nr.	Aryl	Y	Charakterisierung
	48	2,4-diMe-thien-3-yl	CH ₂ -CH=NOEt	Rf = 0.23 (Hexan/Ethylacetat 4:1)
	49	"	CH ₂ -C(Me)=NOMe	Smp. 76-78°
	50	"	CH ₂ -C(Me)=NOEt	Smp. 57-59°
10	51	"	CH(Me)CH=NOMe	Smp. 68-70°
	52	"	CH(Me)CH=NOEt	Rf = 0.4 (Hexan/Ethylacetat 4:1)
	53	2-Me-4-Et-thien-3-yl	CH(Me)CH ₂ OMe	Sdp. 142-44°/0,26 mbar
	54	"	CH ₂ OEt	Smp. 49-50°
	55	"	Pyrazolyl-1-CH ₂	Smp. 53-54°
15	56	2-Et-4-Me-thien-3-yl	CH ₂ OC ₂ H ₅	Rf = 0.47 (Diethyläther/Hexan 7:3)
	57	"	CH(Me)CH ₂ OMe	Rf = 0.47 (Diethyläther/Hexan 7:3)
	58	2,4-diEt-thien-3-yl	Pyrazolyl-1-CH ₂	Smp: 63-65°
	59	"	CH ₂ -OEt	n _D ²⁰ = 1.5242
	60	"	CH ₂ CH ₂ OMe	n _D ²³ = 1.5328
20	61	2-Me-4-MeO-thien-3-yl	Pyrazolyl-1-CH ₂	Smp. 90-92°
	62	"	CH ₂ -OEt	Smp. 24°
	63	"	CH ₂ CH ₂ -OEt	Sdp. 168-170°/0,065 mbar
	64	2-Me-4-EtO-thien-3-yl	Pyrazolyl-1-CH ₂	Smp. 78-80°
	65	2-Me-4- η C ₄ H ₉ O-thien-3-yl	CH ₂ OEt	Smp. 44-46°
25	66	2-MeS-4-Me-thien-3-yl	Pyrazolyl-1-CH ₂	Sdp. 180°/0,0013 mbar
	67	"	CH ₂ OEt	Sdp. 135°/0,0013 mbar
	68	"	CH ₂ CH ₂ OMe	Sdp. 148-150°/0,0013 mbar
	69	2-MeS(O)-4-Me-thien-3-yl	CH ₂ OEt	Smp. 100°
	70	2-MeCO-4-Me-thien-3-yl	CH ₂ OEt	Smp. 37-38°
30	71	2-MeC(=NOMe)-4-Me-thien-3-yl	CH ₂ OEt	syn: Smp. 89-91° anti: Smp. 75-76° syn: Smp. 123°
	72	2-MeC(=NOMe)-4-Me-thien-3-yl	Pyrazolyl-1-CH ₂	
	73	2-MeC(OEt) ₂ -4-Me-thien-3-yl	CH ₂ OEt	Smp. 46-47°
	74	2-COOMe-4-Me-thien-3-yl	CH ₂ -C \equiv CH	Smp. 119-21°
35	75	"	CH ₂ OEt	Smp. 20-22°
	76	"	CH(Me)COOEt	Sdp. 135°/0,0065 mbar
	77	2-Et-4,5-diMe-thien-3-yl	CH ₂ OEt	n _D ²⁰ = 1.5273
	78	"	CH ₂ COOC ₃ H ₇ i	n _D ²⁰ = 1.5112
	79	"	Pyrazolyl-1-CH ₂	n _D ²⁰ = 1.5509
40	80	2,4-diMe-5-Cl-thien-3-yl	CH ₂ OEt	n _D ²⁰ = 1.5412
	81	"	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	n _D ²¹ = 1.5321
	82	"	Tetrahydrofuryl-2-CH ₂	Rf = 0.35 (Cyclohexan/Ethylacetat 7:3)
	83	"	Pyrazolyl-1-CH ₂	Smp. 68-73°
	84	2,5-diBr-4-Me-thien-3-yl	CH ₂ OEt	Smp. 75-77°
45	85	2-Me-4-MeO-5-Br-thien-3-yl	Pyrazolyl-1-CH ₂	Smp. 98-99°
	86	2,4-diMe-5-COOMe-thien-3-yl	CH ₂ OEt	Sdp. 140°/0,0065 mbar
	87	2,4-diMe-furan-3-yl	CH ₂ OEt	Rf = 0.5 (Diethyläther)
	88	5-COOEt-N,2,4-tri-Mepyrrol-3-yl	Pyrazolyl-1-CH ₂	n _D ²⁴ = 1.5422

TABELLE A (Fortsetzung)

Verbindung Nr.	Aryl	Y	Charakterisierung
89	3,5-diMe-isoxazol-4-yl	CH(Me)COOEt	Smp. 49-50°
90	"	CH ₂ OEt	Smp. 45-46°
91	3,5-diEt-isoxazol-4-yl	CH ₂ -C≡CH	Sdp. 118°/0,0013 mbar
10	92	"	Sdp. 107-108°/0,0013 mbar n _D ²⁰ = 1.4908
93	3,5-diMe-isothiazol-4-yl	CH ₂ OEt	Smp. 43-45°
94	"	CH ₂ CH ₂ OMe	
95	"	Pyrazolyl-1-CH ₂	Smp. 109-14°
15	96	"	Smp. 109-12°
97	3-Me-5-EtO-pyrazol-4-yl	CH ₂ CH ₂ OMe	Smp. 111-113°
98	1,3,5-triMe-pyrazol-4-yl	CH ₂ OEt	Sdp. 130°/0,0013 mbar
99	1,3,5-triMe-pyrazol-4-yl	CH ₂ CH ₂ OMe	Smp. 66-67°
100	"	CH ₂ -OC ₃ H ₇ ⌈	Sdp. 135°/0,0013 mbar
20	101	"	Smp. 115-117°
102	"	pyrazolyl-1-CH ₂	Smp. 96-97°
103	1-Me-3,5-diEt-Pyrazol-4-yl	CH ₂ -OC ₃ H ₇ ⌈	n _D ²⁰ = 1.5008
104	"	CH ₂ CH ₂ OMe	Sdp. 130°/0,0013 mbar
105	1,3-diMe-5-EtO-pyrazol-4-yl	CH ₂ OEt	Smp. 54-56°

VERSUCHSERGEBNISSEBeispiel 1: Herbizide Wirkung nach pre-em Applikation

Töpfe (7 cm Durchmesser) werden mit einem Gemisch aus Torfsubstrat und Sand gefüllt. Die obere Fläche des Gemisches wird mit einem erfindungsgemäßen Mittel (z. B. in Form des Emulsionskonzentrates gemäß Beispiel B), besprüht, und hierauf Samen von *Lepidium sativum*, *Agrostis alba*, *Avena sativa* und *Lolium perenne* in jedem Topf gesät, wonach die Samen von *Avena sativa* und *Lolium perenne* mit einer dünnen (0.5 cm) Schicht Torfsubstrat-Sand-Mischung bedeckt werden. Die Töpfe werden 21 Tage bei Raumtemperatur mit 14 bis 17 Stunden Tageslicht/Tag stehen gelassen.

Die Bestimmung der herbiziden Wirkung erfolgt nach Ablauf der 21-Tage-Periode. Sie umfaßt eine visuelle Abschätzung des Grades und der Art des Schadens bei den verschiedenen Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden in obiger Weise in Mengen entsprechend 1,4 bis 5,6 kg Wirkstoff/Hektar appliziert. Es wird herbizide Wirkung, d. h. signifikante Schädigung, bei den Testpflanzen beobachtet.

Beispiel 2: Herbizide Wirkung nach post-em Applikation

Man verfährt analog dem Verfahren gemäß Beispiel 1, wobei die erfindungsgemäßen Mittel beim 2 bis 4-Blatt-Stadium appliziert werden. (Durch gestaffeltes Säen erreichen die Testpflanzen gleichzeitig das 2-4 Blatt-Stadium).

Die erfindungsgemäßen Mittel werden wieder in Mengen entsprechend 1,4 kg/ha bis 5,6 kg/Wirkstoff/ha appliziert. Die visuelle Bestimmung der herbiziden Wirkung erfolgt 21 Tage nach Applikation der Versuchssubstanz. Es wird herbizide Wirkung beobachtet.

Beispiel 3:

Eine Auswahl der erfindungsgemäßen Mittel wird im folgenden Voraufbau-Versuch näher untersucht.

Behälter von 30 x 40 cm werden bis zu einer Tiefe von 6 cm mit einem Gemisch aus Torfsubstrat und Sand gefüllt. Die obere Fläche des Gemisches wird mit einer Testflüssigkeit, die eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), z. B. in Form des Emulsionskonzentrates gemäß Beispiel B) in einer bestimmten Konzentration enthält, besprüht. Das Sprühvolumen entspricht 600 l wäßriger Testflüssigkeit/ha. Das Verfahren wird mit

verschiedenen Konzentrationen wiederholt, wobei die Konzentrationen so gewählt werden, daß die gewünschten Applikationsmengen erreicht werden. Sechs Pflanzenarten werden pro Behälter gesät. Die Anzahl der Samen, die von jeder Pflanzenart gesät wird, hängt vom Keimpotential der Samen und von der anfänglichen Wachstumsrate der einzelnen Pflanzen ab. Nach Säen der Samen wird die behandelte Fläche mit einer dünnen Schicht (etwa 0.5 cm) eines Torfstubstrat/Sand-Gemisches bedeckt.

Die Behälter werden dann 28 Tage bei einer Temperatur von 20 bis 24 °C und täglich 14 bis 17 Stunden bei Tageslicht (eventuell künstliches) stehen gelassen.

Die Bestimmung der herbiziden Wirkung der geprüften erfindungsgemäßen Verbindung erfolgt gleich nach Beendigung der 28 Tageperiode. Die Bestimmung umfaßt eine visuelle Abschätzung des Grades und der Art des Schadens der verschiedenen Pflanzen. Eine besonders vorteilhafte herbizide Wirkung wird u. a. mit den Verbindungen Nr. 19, 20, 33, 34, 41, 54, 61 und 63 der Tabelle A beobachtet. Einige der mit diesen Verbindungen erzielten Ergebnisse mit Applikationsmengen von 1 kg Wirkstoff/ha sind in der folgenden Tabelle B zusammengefaßt.

130 - 3938

Behandelte Pflanze	Pre-em Behandlung 1 kg/ha							
	Verbindung Nr./% Schaden							
	19	20	33	34	41	54	61	63
Amaran. retrofl.	90	90	100	100	100	100	80	90
Capsella b. p.	80	100	100	80	90	70	70	90
Chenop. alb.	80	80	90	50	20	50	60	60
Galium aparine	80	10	50	0	10	10	50	10
Senecio vulg.	90	80	80	80	80	100	90	100
Stellaria media	90	70	70	80	50	50	70	90
Alfalfa	80	60	60	50	80	10	70	90
Bohnen	0	0	20	20	0	0	10	10
Karotten	80	90	90	90	70	100	80	90
Baumwolle	20	0	10	0	0	0	20	0
Flachs	80	30	60	50	30	0	20	10
Kartoffeln	0	10	10	0	0	0	0	0
Soja	50	10	30	30	0	10	30	30
Zuckerrüben	60	10	10	0	0	0	20	30
Sonnenblumen	10	0	20	0	0	0	20	10
Raps	0	10	30	50	0	0	0	10
Agropyron repens	90	100	90	60	80	90	90	70
Agrostis alba	100	100	100	100	100	100	100	100
Alopec. myos.	90	90	80	20	50	80	80	90
Apera sp. venti	100	100	100	100	100	100	100	100
Avena fatua	80	80	80	40	80	90	50	90
Echinochloa c. g.	90	100	90	90	90	100	90	90
Mais	20	30	50	30	0	50	90	60
Weizen	70	100	90	90	0	100	60	70

Beispiel 4: Post-em Behandlung

Eine weitere Prüfung einer Auswahl von erfindungsgemäßen Mitteln erfolgt in einem Nachauflauf-Versuch, der analog zu dem in Beispiel 6 beschriebenen Vorauflaufversuch durchgeführt wird, mit dem Unterschied, daß die Testflüssigkeit erst im 2- bis 4-Blatt-Stadium appliziert wird. Zu diesem Zweck werden die verschiedenen Pflanzenarten zeitlich gestaffelt gesät. Die Treibhausbedingungen (Temperatur, Licht) sind wie in Beispiel 3. Die herbizide Wirkung wird ebenfalls 28 Tage nach Applikation bestimmt und erfolgt nach dem Verfahren gemäß Beispiel 1.

Besonders vorteilhafte herbizide Eigenschaften werden u. a. mit den Verbindungen Nr. 19, 20, 33, 34, 41, 54, 61 und 63 der Tabelle A beobachtet. Einige der Ergebnisse, die mit der Applikationsmenge von 5 kg Wirkstoff/ha erzielt werden, sind in der Tabelle C zusammengefaßt.

TABELLE C		Post-em Behandlung 5 kg/ha							
Behandelte Pflanze		Verbindung Nr./% Schaden							
5		19	20	33	34	41*	54	61	63*
	Amaran. retrofl.	90	80	70	50	80	60	80	90
	Caposella b. p.	80	60	20	20	80	50	80	60
	Chenop. alb.	90	40	40	20	20	40	30	60
	Galium aparine	80	60	40	30	80	20	70	60
10	Senecio vulg.	80	50	70	80	90	90	80	90
	Stellaria media	90	50	60	10	30	40	60	40
	Alfalfa	80	60	20	10	50	20	70	70
	Bohnen	100	20	30	20	20	30	30	50
	Karotten	70	90	30	100	80	100	100	80
15	Baumwolle	70	60	50	40	50	60	70	70
	Flachs	80	70	90	100	80	90	40	80
	Kartoffeln	70	30	20	10	10	10	40	10
	Soja	90	30	30	30	20	30	30	50
	Zuckerrüben	30	20	70	0	10	10	0	10
20	Raps	40	20	10	10	30	60	50	40
	Sonnenblumen	60	50	30	80	40	60	90	50
	Agropyron repens	70	30	70	50	50	50	30	50
	Agrostis alba	-	-	-	-	-	-	-	-
	Alopec. myos.	80	90	80	70	60	90	80	90
25	Apera sp. venti	90	100	100	100	100	100	90	90
	Avena fatua	90	100	90	80	90	100	100	100
	Echinochloa c. g. 1)	80	60	80	80	90	70	80	90
	2)	90	80	80	90	100	80	90	100
	Mais	80	60	100	90	30	30	70	80
30	Weizen	70	90	80	50	10	60	60	80
	Reis 2)	40	30	10	50	30	30	30	40

* 4 kg/ha 1) "upland" Bedingungen; 2) "paddy" Bedingungen

Feldversuch

Verbindung Nr. 19 wird in einem pre-em Multikultur-Feldscreening-Versuch, unter den folgenden Bedingungen, weiteruntersucht:

Kulturen: Soja ("Steele") - (So)
 Baumwolle ("Stoneville 213") (Co)
 Mais (LG 11) (Co)
 Weizen (Svenno) (Wh)

Unkräuter: Alopecurus pratensis - (Al)
 Echinochloa crus galli - (Ech)
 Galium aparine
 Chenopodium album und polyspermum
 Amaranthus retroflexus } Dicots

(Alle Unkräuter, mit der Ausnahme von Alopecurus pratensis, das eingesät wurde, waren natürlich vorkommend).

- Sprühvolumen: 750 l/ha
- Anzahl Versuche: 3
- Evaluierung: 28 Tage nach der Applikation.
- Standards: Alachlor (= α -Chlor-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilid) und Metolachlor [= α -Chlor-2'-ethyl-6'-methyl-N-(1-methyl-2-methoxyethyl)acetanilid].

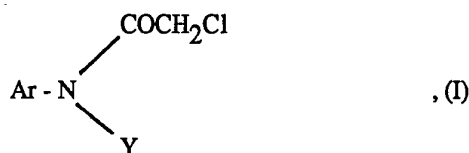
Folgende herbizide Wirkung (% Schaden) wurde beobachtet.

	Verbindung	kg/ha	So	Cot	Co	Wh	Al/Ech	Dicots
5	No. 19	0.6	0	0	10	63	92	43
		1.25	3	3	53	80	100	67
		2.5	5	7	80	92	100	87
10	Alachlor	1.25	0	0	0	10	43	43
		2.5	0	3	0	53	78	57
		1.25	0	0	0	33	100	30
	Metolachlor	2.5	0	0	0	73	100	43

Obige Resultate zeigen eine herbizide Wirkung die der sich im Handel befindlichen Standards gleich oder überlegen ist gegen monokotylen Unkräuter, und die diesen Standards gegen dikotylen Unkräuter überlegen ist. Die herbizide Wirkung ist selektiv in Soja und Baumwolle und bei der tiefsten Applikationsmenge auch in Mais.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mittel zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wirksamen Bestandteil eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthalten,

worin Ar eine durch einen oder mehrere Substituenten der Reihe Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₁₋₄Alkoxy, C₁₋₄Alkyl-S, C₁₋₄Alkyl-SO, C₂₋₄-Alkanoyl, C(=NOC₁₋₄Alkyl)-C₁₋₃alkyl, C(OC₁₋₄Alkyl)₂-C₁₋₃alkyl, und C₁₋₅Alkoxy-carbonyl substituierte heteroaromatische Gruppe der Reihe Thien-3-yl, Furan-3-yl, Pyrrol-3-yl, Isoxazol-4-yl, Isothiazol-4-yl und Pyrazol-4-yl bedeutet,

und Y für einen Kohlenwasserstoff ausgewählt aus der Reihe C₃₋₈-Alkenyl und C₃₋₈Alkynyl, steht, der unsubstituiert oder durch Halogen, ausgewählt aus der Reihe F, Cl oder Br, substituiert ist; oder für durch F, Cl oder Br substituiertes C₁₋₈Alkyl steht;

oder eine Gruppe CHR₁-COY₁ bedeutet,

in der R₁ für H oder C₁₋₅Alkyl steht, und

Y₁ Hydroxy, C₁₋₅Alkoxy, C₃₋₅Alkinyloxy, C₁₋₄Alkylamino, Di-(C₁₋₄Alkyl)amino oder NH-N=C(C₁₋₃)Alkyl)₂ bedeutet,

oder eine Gruppe R₂-Az bedeutet,

in der R₂ für unsubstituiertes oder durch C₁₋₅Alkyl substituiertes CH₂ oder CH₂-CH₂ steht,

und Az einen heteroaromatischen Ring bedeutet ausgewählt aus 1-Pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl, 2-Pyrimidinyl, oder aus einem gegebenenfalls durch einen oder zwei Substituenten der Reihe C₁₋₄Alkyl oder C₁₋₄Alkylthio substituierten Furyl-, Thienyl-, Thiazolyl-, Isoxazolyl-, 1,3,4-Oxadiazolyl-, 1,2,4-Oxadiazolyl-, 1,3,4-Thiadiazolyl- oder 1,3,4-Triazolylring,

- oder eine Gruppe A-OR₃ bedeutet,
 worin R₃ für H oder für gegebenenfalls durch Halogen, CN, oder C₁₋₄Alkoxy substituiertes C₁₋₈Alkyl,
 und A einen unsubstituierten oder durch C₁₋₅Alkoxy monosubstituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der mit
 R₃ verknüpft sein kann, unter Bildung eines 1,3-Dioxolanringes, wobei die N- und O-Atome, die mittels A
 5 verbunden sind, durch bis zu 3 Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind;
 oder eine Gruppe CHR₅-CHR₅'=NOR₄ bedeutet,
 worin R₄ C₁₋₄Alkyl und R₅ und R₅' unabhängig voneinander H oder CH₃, bedeuten.
- 10 2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Verbindung enthält, worin Ar für einen
 3-Thienylring steht, der mindestens in o,o'-Stellung der Chloracetamidgruppe substituiert ist durch Substituenten
 gewählt aus der Reihe bestehend aus Halogen, C₁₋₄Alkyl, C₂₋₄Alkanoyl, C(=NOC₁₋₄Alkyl)-C₁₋₃alkyl,
 C(OC₁₋₄Alkyl)₂-C₁₋₃Alkyl, C₁₋₄Alkyl-S, C₁₋₄Alkyl-SO, C₁₋₄Alkoxy-carbonyl, C₁₋₄Alkoxy, wobei ein
 allfälliger zusätzlicher Substituent ausgewählt ist aus der Reihe C₁₋₄Alkyl, Halogen und C₁₋₄Alkoxy-carbonyl.
- 15 3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Verbindung enthält, worin Ar 3-Thienyl
 2,4-disubstituiert durch Substituenten ausgewählt aus C₁₋₄Alkyl und C₁₋₄Alkoxy bedeutet.
4. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Verbindung enthält, worin Ar und Y resp.
 für
 20
- | | | | | |
|---------|----|-------------------------------|-----|--|
| | a) | 2,4-Dimethyl-thien-3-yl | und | Pyrazol-1-ylmethyl |
| bzw. | b) | " | " | und 1(Pyrazol-1-yl)ethyl |
| bzw. | c) | " | " | und CH ₂ OC ₂ H ₅ |
| bzw. | d) | " | " | und CH ₂ OC ₃ H ₇ |
| 25 bzw. | e) | " | " | und CH(CH ₃)-CH=NOCH ₃ |
| bzw. | f) | 2-Methyl-4-ethyl-thien-3-yl | und | CH ₂ OC ₂ H ₅ |
| bzw. | g) | 2-Methyl-4-methoxy-thien-3-yl | und | Pyrazol-1-ylmethyl |
| bzw. | h) | " | " | und CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ |
- 30 stehen.
5. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Verbindung enthält, worin Ar für
 2,4-Dimethyl-thien-3-yl und Y für CH(CH₃)CH₂OCH₃ steht.
- 35 6. Mittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Verbindung enthält, worin Ar für
 2,4-Dimethyl-thien-3-yl und Y für 2-Methyl-1,3,4-1H-triazol-5-yl steht.