

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 000 002
A1

(12)

EUROPAISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 78100007.0

(51) Int. Cl.²: **C 07 D 307/12, C 07 D 407/12,**
A 01 N 9/28 // C 07 D 307/42

(22) Anmeldetag: 01.06.78

(30) Priorität: 01.06.77 DE 2724675

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78·1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL SE

(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft,**
Zentralbereich Patente, Marken und
Lizenzen/Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72) Erfinder: **Schmidt, Thomas, Dr.,**
Wormser Strasse 23,
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

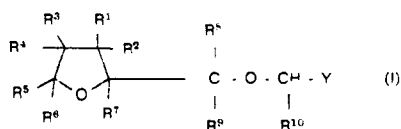
(72) Erfinder: **Draber, Wilfried, Dr.,**
In den Birken 81,
D-5600 Wuppertal 1 (DE)

(72) Erfinder: **Eue, Ludwig, Dr.,**
Paul-Klee-Strasse 36,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72) Erfinder: **Schmidt, Robert Rudolf, Dr.,**
Hahnenweg 5,
D-5000 Köln 80 (DE)

(54) **Tetrahydrofuran-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue Tetrahydrofuran-Derivate der allg. Formel



(mit den für die Symbole R¹ bis R¹⁰ und Y in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen), Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Herbizide.

Insbesondere eignen sich die neuen Wirkstoffe zur selektiven Unkrautbekämpfung in verschiedenen Kulturen, wie z.B. Rüben, Sojabohnen, Bohnen, Baumwolle, Raps, Erdnüsse, Gemüse, Mais und Reis.

EP 0 000 002 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Bi/Te
I b

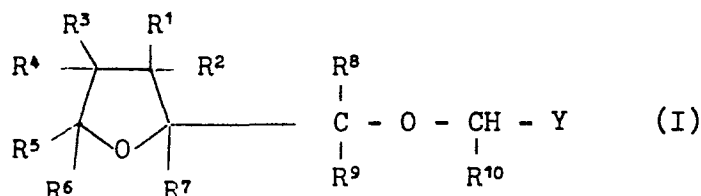
Tetrahydrofuran-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie
ihre Verwendung als Herbizide.

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Tetrahydrofuran-Derivate,
mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als
Herbizide, insbesondere als selektive Herbizide.

5 Es ist bereits bekannt geworden, daß Chloracetanilide, wie bei-
spielsweise 2-Aethyl-6-methyl-N-(1'-methyl-2'-methoxyäthyl)-
chloracetanilid, als Herbizide, insbesondere zur Bekämpfung von
grasartigen Unkräutern, verwendet werden können (vergleiche DT-
OS 2 328 340). Diese Verbindungen sind in ihrer Selektivität je-
doch nicht immer befriedigend.

- 2 -

Es wurden neue Tetrahydrofuran-Derivate der Formel



in welcher

- 5 R^1 bis R^6 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyloxyalkyl stehen,
- 10 R^5 und R^6 auch gemeinsam für einen gesättigten carbocyclischen Ring stehen,
- R^7 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyloxyalkyl steht,
- 15 R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl und Benzyloxy stehen,
- 20 R^{10} für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht und
- 25 Y für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, mit der Maßgabe, daß, falls Y für Phenyl steht, dieses substituiert sein muß, wenn R^1 bis R^{10} Wasserstoff bedeuten,

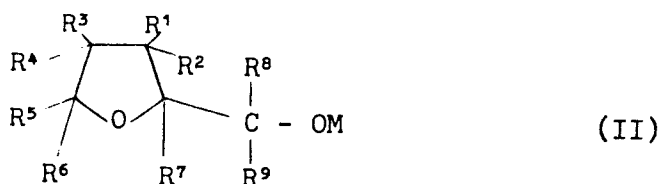
- 3 -

aufgefunden.

Diese neuen Tetrahydrofuran-Derivate weisen starke herbizide, insbesondere selektiv-herbizide Eigenschaften auf.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Tetrahydrofuran-Derivate der Formel (I) erhält, wenn man

(a) Alkoholate von 2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran-Derivaten der Formel



in welcher

10 R^1 bis R^9 die oben angegebene Bedeutung haben und
 M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht,

mit einer Verbindung der Formel



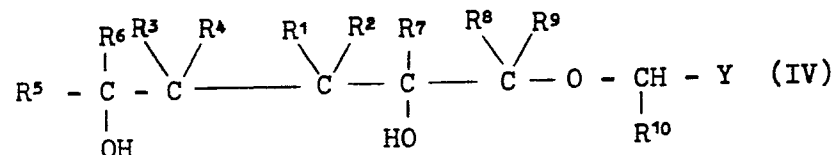
15 in welcher

R^{10} und Y die oben angegebene Bedeutung haben und
 Z für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, den Mesylat- oder Tosylat-Rest steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,
 20 oder wenn man

- 4 -

(b) Diole der Formel



in welcher

R¹ bis R¹⁰

5

und Y

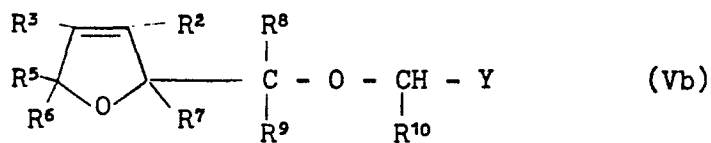
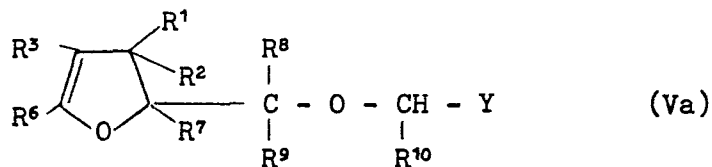
die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines sauren Katalysators erhitzt und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erhitzt.

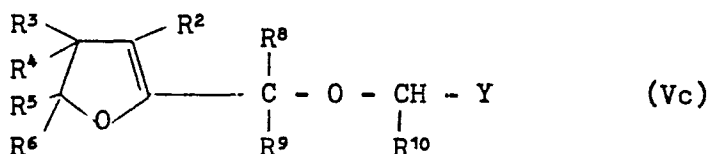
Verbindungen der Formel (I), in denen entweder R¹ und R⁷ oder R¹ und R⁴ oder R⁴ und R⁵ für Wasserstoff stehen, können auch erhalten werden, wenn man

10

(c) Dihydrofuran-Derivate der Formeln



und/oder



15

- 5 -

in welchen

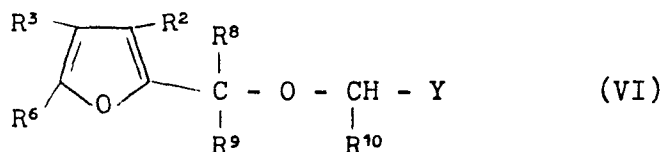
R¹ bis R¹⁰

und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart
5 eines Verdünnungsmittels mit Wasserstoff hydriert.

Verbindungen der Formel (I), in denen R¹, R⁴, R⁵ und R⁷ für
Wasserstoff stehen, können auch erhalten werden, wenn man

(d) Furan-Derivate der Formel



10 in welcher

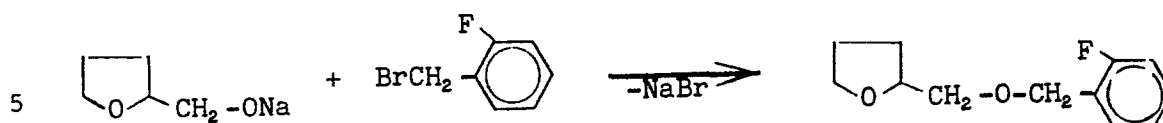
R², R³, R⁶, R⁸,

R⁹, R¹⁰ und Y die oben angegebene Bedeutung
haben,

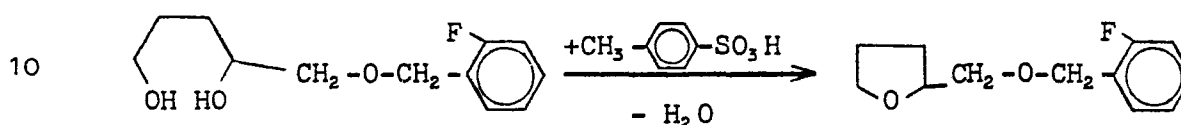
in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart
15 eines Verdünnungsmittels mit Wasserstoff hydriert.

Ueberraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Tetrahydrofuran-
Derivate den bekannten Gräserbekämpfungsmitteln, wie beispiels-
weise 2-Aethyl-6-methyl-N-(1'-methyl-2'-methoxyäthyl)-chloracet-
anilid, in der herbiziden Wirkung überlegen und zeigen außerdem
20 eine deutlich bessere Selektivität in wichtigen Kulturpflanzen.
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe stellen somit eine wesentliche
Bereicherung der herbiziden Mittel, insbesondere der Gräser-
herbizide, dar.

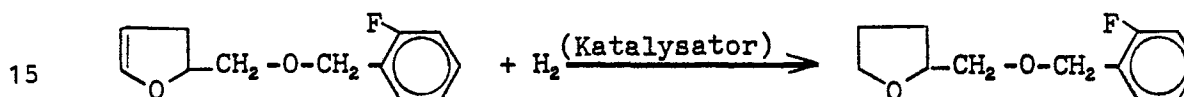
Verwendet man das Natriumalkoholat des Tetrahydrofurfurylalkohols und 2-Fluorbenzylbromid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante a):



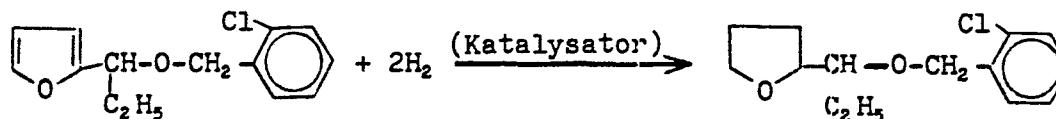
Verwendet man 1-(2-Fluorbenzyloxy)-pentan-2,5-diol als Ausgangsstoff und p-Toluolsulfonsäure als Katalysator, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante b):



Verwendet man 2,3-Dihydro-2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-furan und Wasserstoff als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante c):



Verwendet man 2-[1-(2-Chlorbenzyloxy)-prop-1-yl]-furan und Wasserstoff als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante d):



Die für die Verfahrensvariante (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkoholate von 2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran-Derivaten sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel sind R¹ bis R⁶ gleich oder verschieden und stehen vorzugsweise
5 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu drei gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor, Chlor und Brom stehen, Alkoxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil, sowie für ge-
10 gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Benzyloxyalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise infrage kommen: Halogen, Alkyl und Alkoxy mit jeweils 1 oder 2 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu drei gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,
15 wie insbesondere Fluor und Chlor. R⁵ und R⁶ stehen außerdem vorzugsweise gemeinsam für einen gesättigten carbocyclischen Ring mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.
R⁷ steht vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3
20 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl und Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in jedem Alkylteil sowie für gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Benzyloxyalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei R¹ bis R⁶ bereits
25 vorzugsweise genannten infrage kommen.
R⁸ und R⁹ sind gleich oder verschieden und stehen vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl und Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie für gegebenenfalls sub-
30 stituiertes Phenyl, Benzyl oder Benzyloxy, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei R¹ bis R⁶ bereits vorzugsweise genannten infrage kommen.
M steht vorzugsweise für die Alkalimetalle Natrium und Kalium

sowie für 1 Äquivalent der Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium.

Die Alkoholate der Formel (II) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. Man erhält sie z.B., indem man
5 die entsprechenden 2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran-Derivate mit geeigneten starken Basen, wie beispielsweise Alkali- bzw. Erdalkaliamiden, -hydriden oder -hydroxiden, in einem inerten Lösungsmittel umsetzt. Die genannten 2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran-Derivate sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach be-
10 kannten Methoden herstellen (vergleiche u.a. H.Kröper, in Houben-Weyl, 'Methoden der organischen Chemie', Band 6/3, S.519ff (1965) sowie die dort zitierte Literatur).

Als Beispiele für die 2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran-Derivate, die den erfindungsgemäß als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alko-
15 holaten der Formel (II) zugrunde liegen, seien genannt:

2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran
2-(1-Hydroxyprop-1-yl)-tetrahydrofuran
2-(1-Hydroxyäthyl)-tetrahydrofuran
2-(3-Hydroxypent-3-yl)-terahydrofuran
20 2-(Hydroxy-phenyl-methyl)-tetrahydrofuran
2-(2-Hydroxyprop-2-yl)-tetrahydrofuran

Die weiterhin für die Verfahrensvariante (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen sind durch die Formel (III) allge-
25 mein definiert. In dieser Formel steht R¹⁰ vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkenyl und Alkinyl mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu drei gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere Fluor, Chlor und Brom stehen, sowie für gegebenen-
30 falls substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten vorzugsweise die bei R¹ bis R⁶ bei den Ausgangsstoffe der Formel (II) bereits vorzugsweise genannten infrage kommen.

- Y steht vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes Aryl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Phenyl und Naphthyl, die einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten tragen können. Als Substituenten seien vorzugsweise genannt, die
- 5 Halogene Fluor, Chlor oder Brom; Alkyl und Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Halogenalkyl, Halogenalkoxy und Halogenalkylthio mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 5 Halogenatomen, insbesondere mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wobei als Halogene insbesondere
- 10 Fluor, Chlor und Brom stehen; gegebenenfalls durch Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Alkyl und Alkoxy mit jeweils 1 bis 2 Kohlenstoffatomen sowie Halogenalkyl mit bis zu 2 Kohlenstoff- und bis zu 3 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen, wie insbesondere Fluor und Chlor, substituiertes Phenyl, Phenoxy
- 15 oder Phenoxycarbonyl; Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil; die Methylendioxo-Gruppe sowie der Tri-, Tetra- oder Pentamethylen-Rest. Für den Fall, daß Y für Phenyl steht, muß dieses substituiert sein, wenn R¹ bis R¹⁰ Wasserstoff bedeuten.
- 20 Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie. Als Beispiele seien genannt:
- Benzylchlorid, Benzylbromid, Benzylmesylat, Benzyltosylat, 2-Fluorbenzylbromid, 3-Fluorbenzylbromid, 4-Fluorbenzylbromid,
- 25 2-Chlorbenzylchlorid, 3-Chlorbenzylchlorid, 4-Chlorbenzylchlorid, 2-Brombenzylchlorid, 3-Brombenzylchlorid, 4-Brombenzylchlorid, 2-Methylbenzylchlorid, 3-Methylbenzylchlorid, 4-Methylbenzylchlorid, 2-Methoxybenzylchlorid, 3-Methoxybenzylchlorid, 4-Methoxybenzylchlorid, 2-Trifluormethylbenzylchlorid, 3-Trifluormethylbenzylchlorid, 4-Trifluormethylbenzylchlorid, 4-Phenylbenzylchlorid, 2,6-Difluorbenzylchlorid, 2,6-Dichlorbenzylchlorid, 2,4-Dichlorbenzylchlorid, 3,4-Dichlorbenzylchlorid, 2,5-Dichlorbenzylchlorid, 2,6-Dimethylbenzyl-
- 30

- chlorid, 2,4-Dimethylbenzylbromid, 3,4-Dimethylbenzylchlorid, 2,3-Dimethylbenzylchlorid, 3,4-Dioxomethylenbenzylchlorid, 2,6-Chlorfluorbenzylchlorid, 2-Fluor-5-chlorbenzylbromid, 2-Fluor-4-chlorbenzylbromid, 3-Chlor-4-fluorbenzylbromid, 3,4-Tetramethylenbenzylchlorid, 2-Methyl-6-chlorbenzylchlorid, 2-Methyl-6-fluorbenzylchlorid, 2-Fluor-3-methylbenzylchlorid, 2-Fluor-4-methylbenzylchlorid, 2-Fluor-5-methylbenzylchlorid, 2-Methyl-3-chlorbenzylchlorid, 2-Methyl-4-chlorbenzylchlorid, 2-Methyl-5-chlorbenzylchlorid, 2,4,5-Trichlorbenzylbromid, 2,4,6-Trichlorbenzylbromid, Diphenylmethylbromid, 1-Brom-1-phenyl-äthan, 1-Brom-1-(2-fluorphenyl)-äthan, 1-Brom-1-(2-methylphenyl)-äthan.

- Die für die Verfahrensvariante(b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Diole sind durch die Formel (IV) allgemein definiert.
- In dieser Formel stehen R¹ bis R⁹ vorzugsweise für die Reste, die bei den Alkoholaten der Formel (II) bereits vorzugsweise genannt wurden. R¹⁰ und Y stehen vorzugsweise für die Reste die bei den Verbindungen der Formel (III) bereits vorzugsweise genannt wurden.
- Die Diole der Formel (IV) sind bekannt bzw. lassen sie sich nach bekannten Methoden herstellen. Als Beispiele seien genannt:

- 1-Benzyloxy-pentan-2,5-diol
 1-(2-Fluorbenzyloxy)-pentan-2,5-diol
 1-(2-Chlorbenzyloxy)-pentan-2,5-diol
 1-(2-Methylbenzyloxy)-pentan-2,5-diol
 1-(2-Brombenzyloxy)-pentan-2,5-diol
 1-(4-Fluorbenzyloxy)-pentan-2,5-diol
 1-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-pentan-2,5-diol
 1-Benzyloxy-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
 1-(2-Fluorbenzyloxy)-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
 1-(2-Chlorbenzyloxy)-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
 1-(2-Methylbenzyloxy)-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
 1-(2-Brombenzyloxy)-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol

- 1-(4-Fluorbenzyloxy)-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-Benzyloxy-2,5,5-trimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2-Fluorbenzyloxy)-2,5,5-trimethyl-pentan-2,5-diol
- 5 1-(2-Chlorbenzyloxy)-2,5,5-trimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2-Methylbenzyloxy)-2,5,5-trimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2-Brombenzyloxy)-2,5,5-trimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(4-Fluorbenzyloxy)-2,5,5-trimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-2,5,5-trimethyl-pentan-2,5-diol
- 10 1-Benzyloxy-2-Äthyl-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2-Fluorbenzyloxy)-2-Äthyl-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2-Chlorbenzyloxy)-2-Äthyl-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2-Methylbenzyloxy)-2-Äthyl-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2-Brombenzyloxy)-2-Äthyl-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 15 1-(4-Fluorbenzyloxy)-2-Äthyl-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol
- 1-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-2-Äthyl-5,5-dimethyl-pentan-2,5-diol

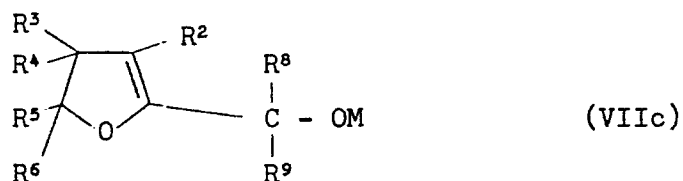
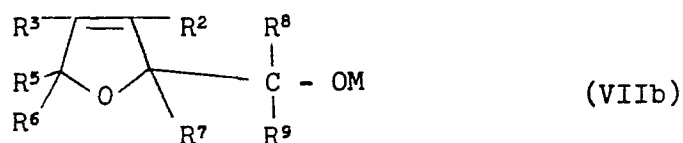
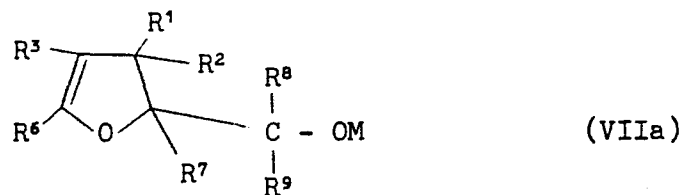
Die für die Verfahrensvariante (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Dihydrofuran-Derivate sind durch die Formeln (Va), (Vb) und (Vc) allgemein definiert. In diesen Formeln stehen R¹ bis

20 R⁹ vorzugsweise für die Reste, die bei den Alkoholen der Formel (II) bereits vorzugsweise genannt wurden. R¹⁰ und Y stehen vorzugsweise für die Reste, die bei den Verbindungen der Formel (III) bereits vorzugsweise genannt wurden.

Die Dihydrofuran-Derivate der Formeln (Va), (Vb) und (Vc) sind

25 noch nicht bekannt. Man erhält sie jedoch auf einfache Weise, wenn man entsprechend der Verfahrensvariante (a) Alkoholate von 2-Hydroxymethyl-dihydrofuran-Derivaten der Formeln

- 12 -



in welchen

5

R¹ bis R⁹

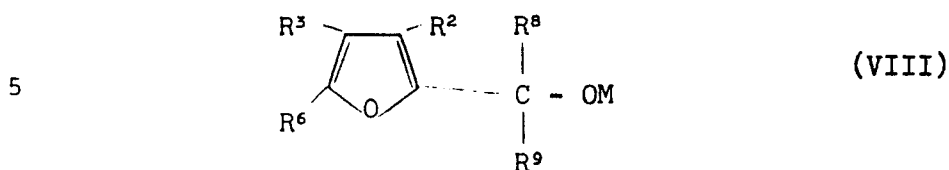
und M

die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einer Verbindung der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Die für die Verfahrensvariante (d) als Ausgangsstoffe zu verwenden-
 10 den Furan-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert.
 In dieser Formel stehen R², R³, R⁶, R⁸ und R⁹ vorzugsweise für
 die Reste, die bei den Alkoholaten der Formel (II) bereits vor-
 zugsweise genannt wurden. R¹⁰ und Y stehen vorzugsweise für die
 Reste, die bei den Halogeniden der Formel (III) bereits vorzugs-
 15 weise genannt wurden.

Die Furan-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie jedoch auf einfache Weise, wenn man entsprechend der Verfahrensvariante (a) Alkoholate von 2-Hydroxymethyl-furan-Derivaten der Formel



in welcher

R^2 , R^3 , R^6 , R^8 ,

R^9 und M

die oben angegebene Bedeutung haben,

10 mit einer Verbindung der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

Als Ausgangsstoffe der Formel (VI) seien beispielsweise genannt:

- 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-furan
- 2-[1-(2-Fluorbenzyloxy)-äth-1-yl]-furan
- 15 2-[1-(2-Chlorbenzyloxy)-prop-1-yl]-furan
- 2-[1-(2-Fluorbenzyloxy)-prop-1-yl]-furan
- 2-[1-(2-Fluorbenzyloxy)-äth-1-yl]-furan
- 2-[1-(2-Methylbenzyloxy)-äth-1-yl]-furan
- 2-[1-(Benzyloxy)-äth-1-yl]-furan
- 20 2-[3-(2-Fluorbenzyloxy-pent-3-yl)-furan

- 2-[3-(2-Methylbenzyloxy)-pent-3-yl]-furan
- 2-[3-(2-Chlorbenzyloxy)-pent-3-yl]-furan
- 2-[1-(2-Chlorbenzyloxy)-äth-1-yl]-furan
- 2-[α -(2-Fluorbenzyloxy)-benzyl]-furan
- 5 2-[α -(2-chlorbenzyloxy)-benzyl]-furan
- 2-[2-(2-Fluorbenzyloxy)-prop-2-yl]-furan
- 2-(α -Phenylbenzyloxy-methyl)-furan

Die Alkoholate der Formeln (VIIa), (VIIb), (VIIc) und (VIII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. Man erhält sie z.B., indem man die entsprechenden 2-Hydroxymethyl-
 10 dihydrofuran-Derivate bzw. 2-Hydroxymethyl-furan-Derivate mit geeigneten starken Basen, wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliamiden, -hydriden oder -hydroxiden, in einem inerten Lösungsmittel umsetzt. Die genannten 2-Hydroxymethyl-Derivate
 15 sind ebenfalls bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vergleiche u.a. H.Kröper in Houben-Weyl, 'Methoden der organischen Chemie', Band 6/3, S.519ff (1965) sowie die dort zitierte Literatur).

Für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (a) kommen als Verdünnungsmittel vorzugsweise inerte organische
 20 Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Aether, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Toluol, in einzelnen Fällen auch chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Methylenchlorid,
 25 oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Verfahrensvariante (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 0 und 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 100°C.

- Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (a) arbeitet man vorzugsweise in molaren Mengen. Es ist aber auch möglich, die Alkoholate der Formel (II) oder die Verbindungen der Formel (III) im Ueberschuß bis zu 1 Mol einzusetzen. Zur Iso-
- 5 lierung der Endprodukte wird das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und in üblicher Weise aufgearbeitet und gereinigt. In einzelnen Fällen kann das Endprodukt auch direkt nach dem Lösungsmittel aus dem Reaktionsprodukt abdestilliert werden.
- 10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird zweckmäßigerweise so verfahren, daß man von einem 2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran-Derivat ausgeht, letzteres in einem geeigneten inerten Lösungsmittel mittels Alkalimetall-hydrid oder -amid in das Alkalimetall-alkoholat der Formel (II) überführt, und letzteres ohne
- 15 Isolierung sofort mit einer Verbindung der Formel (III) umgesetzt und somit die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) in einem Arbeitsgang erhält. Dabei kann die Verbindung der Formel (III) auch bereits vor der Herstellung des Alkoholats dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden.
- 20 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden zweckmäßigerweise die Herstellung des Alkoholats der Formel (II) sowie die erfindungsgemäße Umsetzung nach Verfahren (a) in einem Zweiphasensystem, wie z.B. wässrige Natron- oder Kalilauge / Toluol oder Methylenchlorid, unter Zusatz eines Phasen-Transfer-Katalysators, wie beispielsweise Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen durchgeführt.
- 25

Die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (b) wird vorzugsweise ohne Lösungsmittel durchgeführt.

Die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahrensvariante(b) wird in Gegenwart eines sauren Katalysators durchgeführt. Man kann alle üblicherweise verwendbaren anorganischen und organischen sauren Katalysatoren einsetzen. Hierzu gehören vorzugsweise
5 organische Säuren, wie p-Toluolsulfonsäure, anorganische Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, sowie Metallhalogenide, wie Aluminiumchlorid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Verfahrensvariante(b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen
10 arbeitet man zwischen 80 und 250°C, vorzugsweise zwischen etwa 100 und 220°C.

Zur Isolierung der Endprodukte wird bei der Verfahrensvariante (b) das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert und anschließend das Wasser in üblicher Weise abgetrennt.

15 Für die erfindungsgemäßen Umsetzungen gemäß Verfahrensvarianten (c) und (d) kommen bei Verwendung eines Verdünnungsmittels vorzugsweise inerte organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Methanol und Äthanol sowie Äther, wie Diäthyläther und Tetrahydrofuran.

20 Die erfindungsgemäßen Umsetzungen gemäß Verfahrensvarianten (c) und (d) werden in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Man kann alle üblicherweise verwendbaren Hydrierungskatalysatoren verwenden. Hierzu gehören vorzugsweise Edelmetall-, Edelmetalloxid- (bzw. Edelmetallhydroxid-) -Katalysatoren oder sogenannte 'Raney-
25 Katalysatoren', wie insbesondere Platin, Platinoxid, Nickel, Rhodium, Rhodiumoxid, Ruthenium, Palladium und Osmium.

Die Reaktionstemperaturen können bei den Verfahrensvarianten (c) und (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 20 und 200°C, vorzugsweise bei 80 bis
30 150°C.

Die Umsetzungen gemäß Verfahrensvarianten (c) und (d) können bei Normaldruck, aber auch bei erhöhtem Druck, vorzugsweise bei 1 bis 200 atü, durchgeführt werden.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten (c) und (d) setzt man auf 1 Mol der Verbindungen der Formeln (Va), (Vb), (Vc) bzw. (VI) vorzugsweise 2 Mol Wasserstoff und 0,01-0,1 Mol Katalysator ein. Zur Isolierung der Endprodukte wird vom Katalysator abfiltriert, gegebenenfalls vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und die erhaltenen Produkte der Formel (I) werden durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in verschiedenen geometrischen Isomeren vorliegen, die in unterschiedlichen Mengenverhältnissen anfallen können. Außerdem liegen sie jeweils als optische Isomere vor. Dabei kann der Fall auftreten, daß bestimmte Isomere eine größere Wirksamkeit als andere aufweisen, so daß es gegebenenfalls zweckmäßig ist, die aktivere Komponente herzustellen bzw. zu isolieren. Sämtliche Isomeren werden erfindungsgemäß beansprucht.

Als Beispiele für besonders wirksame Vertreter der erfindungsgemäßen Wirkstoffe seien außer den Herstellungsbeispielen und den Beispielen der Tabelle 1 genannt:

2-Benzyloxymethyl-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-Benzyloxymethyl-2-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-methyl-tetrahydrofuran

- 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-methyl-tetrahydrofuran
 2-Benzyloxymethyl-2-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-tetrahydrofuran
 5 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-tetrahydrofuran
 10 2-Benzyloxymethyl-2-propyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-propyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-propyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-propyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-propyl-tetrahydrofuran
 15 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-propyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-propyl-tetrahydrofuran
 2-Benzyloxymethyl-2,5,5-trimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2,5,5-trimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2,5,5-trimethyl-tetrahydrofuran
 20 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2,5,5-trimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2,5,5-trimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2,5,5-trimethyl-tetrahydrofuran
 2-Benzyloxymethyl-2-äthyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 25 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-äthyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5,5-dimethyl-tetrahydro-
 30 furan
 2-Benzyloxymethyl-2-propyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-propyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-propyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran
 35 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran

- 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-propyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-propyl-5,5-dimethyl-tetrahydro-
 furan
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-propyl-5,5-dimethyl-tetrahydrofuran
 5 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-propyl-5,5-dimethyl-tetrahydro-
 furan
 2-Benzyloxymethyl-2-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-phenyl-tetrahydrofuran
 10 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-phenyl-tetrahydrofuran
 2-Benzyloxymethyl-2-äthyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 15 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-äthyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 20 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-äthyl-5-phenyl-tetrahydro-
 furan
 2-Benzyloxymethyl-2,5-diäthyl-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2,5-diäthyl-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2,5-diäthyl-5-methyl-tetrahydrofuran
 25 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2,5-diäthyl-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2,5-diäthyl-5-methyl-tetrahydro-
 furan
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2,5-diäthyl-5-methyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2,5-diäthyl-5-methyl-tetrahydro-
 30 furan
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran

- 20 -

- 2-Benzyloxymethyl-2-methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2-methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2-methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2-methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 5 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2-methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2-methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2-methyl-5-phenyl-tetrahydrofuran
 2-Benzyloxymethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 10 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-5-äthyl-tetrahydrofuran
 15 2-(Benzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-vinyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-vinyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-vinyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-vinyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-vinyl-tetrahydrofuran
 20 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-vinyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-vinyl-tetrahydro-
 furan
 2-(Benzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran
 25 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-äthyl-tetrahydrofuran
 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-2,5-dimethyl-5-äthyl-tetrahydro-
 furan
 2-(Benzyloxymethyl)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 30 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Chlorbenzyloxymethyl)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Brombenzyloxymethyl)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 2-(2-Methylbenzyloxymethyl)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 2-(4-Fluorbenzyloxymethyl)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 35 2-(2,6-Dichlorbenzyloxymethyl)-5-methoxymethyl-tetrahydrofuran
 2-(Benzyloxymethyl)-5-chlormethyl-tetrahydrofuran

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im
 5 weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden
 10 Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Senf (Sinapis), Kresse (Lepidium), Labkraut (Galium), Sternmiere (Stellaria), Kamille (Matricaria), Hundskamille (Anthemis), Knopfkraut (Galinsoga), Gänsefuß (Chenopodium), Brennessel (Urtica), Kreuzkraut
 15 (Senecio), Fuchsschwanz (Amaranthus), Portulak (Portulaca), Spitzklette (Xanthium), Winde (Convolvulus), Prunkwinde (Ipomoea), Knöterich (Polygonum), Sesbanie (Sesbania), Ambrosie (Ambrosia), Kratzdistel (Cirsium), Distel (Carduus), Gänsedistel (Sonchus), Nachtschatten (Solanum), Sumpfkresse (Rorippa), Rotala,
 20 Büchsenkraut (Lindernia), Taubnessel (Lamium), Ehrenpreis (Veronica), Schönmalve (Abutilon), Emex, Stechapfel (Datura), Veilchen (Viola), Hanfnessel, Hohlzahn (Galeopsis), Mohn (Papaver), Flockenblume (Centaurea).

Dicotyle Kulturen der Gattungen: Baumwolle (Gossypium), Sojabohne (Glycine), Rübe (Beta), Möhre (Daucus), Gartenbohne (Phaseolus), Erbse (Pisum), Kartoffel (Solanum), Lein (Linum), Prunkwinde (Ipomoea), Bohne (Vicia), Tabak (Nicotiana), Tomate (Lycopersicon), Erdnuß (Arachis), Kohl (Brassica), Lattich (Lactuca), Gurke (Cucumis), Kürbis (Cucurbita).

30 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Hühnerhirse (Echinochloa), Borstenhirse (Setaria), Hirse (Panicum), Fingerhirse (Digitaria), Lieschgras (Phleum), Rispengras (Poa), Schwingel (Festuca),

Eleusine, Brachiaria, Lolch (Lolium), Trespel (Bromus), Hafer (Avena), Zypergras (Cyperus), Mohrenhirse (Sorghum), Quecke (Agropyron), Hundszahngras (Cynodon), Monocharia, Fimbristylis, Pfeilkraut (Sagittaria), Sumpfried (Eleocharis), Simse (Scirpus), Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Straußgras (Agrostis), Fuchsschwanzgras (Alopecurus), Windhalm (Apera).

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Reis (Oryza), Mais (Zea), Weizen (Triticum), Gerste (Hordeum), Hafer (Avena), Roggen (Secale), Mohrenhirse (Sorghum), Hirse (Panicum), Zuckerrohr (Saccharum), Ananas (Ananas), Spargel (Asparagus), Lauch (Allium).

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen z.B. Forst-, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen insbesondere starke herbizide Wirkungen gegen Gräser auf, ohne verschiedene Kulturpflanzen zu schädigen. Die können deshalb vorzugsweise zur selektiven Ungräserbekämpfung eingesetzt werden. Als Kulturen kommen insbesondere infrage: Rüben, Sojabohnen, Bohnen, Baumwolle, Raps, Erdnüsse, Gemüse, Mais und Reis.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der

5 Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von

10 Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole,

15 Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid

20 und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Dichlordifluormethan oder Trichlorfluormethan; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide,

25 Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgiermittel; nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-Äther, z. B. Alkylaryl-polyglycol-Äther, Alkyl-

30 sulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen zur Verstärkung und Ergänzung ihres Wirkungsspektrums je nach beabsichtigter Verwendung mit anderen herbiziden Wirkstoffen kombiniert werden, wobei Fertigformulierung oder
- 5 Tankmischung möglich ist.

- Besonders hervorzuheben sind die Kombinationen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metamitron) für Rübenkulturen, 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (Metribuzin) für Sojabohnen,
- 10 Tomaten und Kartoffeln und 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin (Atrazin) für Mais und Sojabohnen, mit 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Diuron) und 3-(3-Trifluormethylphenyl)-1,1-dimethylharnstoff (Fluomethuron) für Baumwolle.

- 15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent.

- Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige
- 20 Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen und Gießen.

- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl nach als auch insbesondere vor dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.
- 25 Sie können auch vor der Saat in den Böden eingearbeitet werden.

Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in größeren Bereichen schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effekts ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,1 und 10 kg Wirkstoff pro ha, vorzugsweise zwischen 0,2 und 6 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe besitzen nicht nur herbizide Eigenschaften, sondern darüberhinaus auch eine fungizide und insektizide Wirksamkeit.

Die guten herbiziden Wirkungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe und ihre selektiven Einsatzmöglichkeiten gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

- 26 -

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolylglycoläther

- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die
- 15 Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
- 20 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung

Wirkstoffe, Aufwandmengen und Resultate gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e: A

Pre-emergence-Test

W i r k s t o f f e

Wirkstoff-
aufwand
kg/ha

Zucker-
rüben

Soja-
bohnen

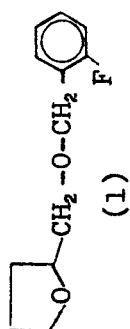
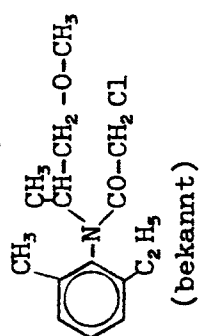
Mais

Raps

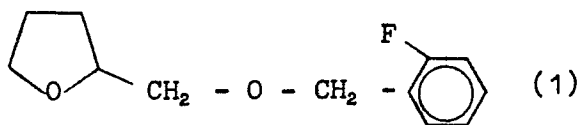
Echino-
chloa
crus
galli

Alope-
curus
myosu-
roides

Poa
annua

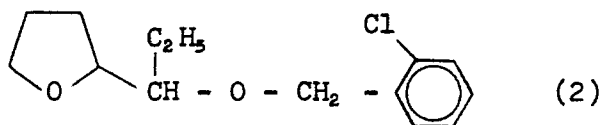


- 27 -

HerstellungsbeispieleBeispiel 1

(Verfahrensvariante a)

- 5 Zu einem Gemisch von 4,8 g (0,2 Mol) Natriumhydrid (6,0 g 80%iges Natriumhydrid in Paraffinöl) in 200 ml absolutem Dioxan werden bei Raumtemperatur unter Rühren 20,4 g (0,2 Mol) Tetrahydrofurfurylalkohol zugetropft. Man erhitzt danach noch 30 Minuten unter Rückfluß, kühlt auf 50°C ab und tropft dann zu dem so erhaltenen
- 10 Natriumsalz 38 g (0,2 Mol) 2-Fluorbenzylbromid zu. Anschließend erhitzt man noch 3 Stunden unter Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt zur Zerstörung von überschüssigem Natriumhydrid mit 20 ml Methanol und engtdurch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 200 ml Wasser aufgenommen und
- 15 mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 37,8 g (90 % der Theorie) 2-(2-Fluorbenzyloxymethyl)-tetrahydrofuran vom Siedepunkt 79°C/0,1 mm.

20 Beispiel 2

(Verfahrensvariante d)

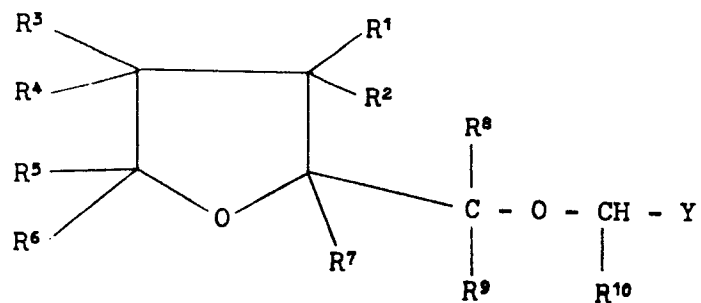
- 25 g (0,1 Mol) 2-[1-(2-Chlorbenzyloxy)-propyl]-furan werden in 200 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 g Rhodium-Katalysator (5% Rhodium auf Aluminiumoxid) 4 Stunden bei 5 atü und
- 25 Raumtemperatur hydriert. Danach wird der Katalysator abfiltriert, das Filtrat durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum eingengt und der Rückstand fraktioniert im Vakuum destilliert. Man erhält 15,7 g (62 % der Theorie) 2-[1-(2-Chlorbenzyloxy)-propyl]-
- 30 tetrahydrofuran vom Siedepunkt 101-105°C/0,1 mm.


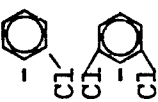


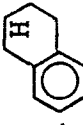


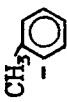
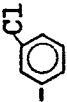
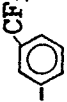
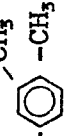
Le A 18 130

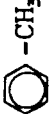
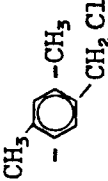
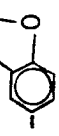



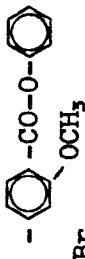




- 29 -














In analoger Weise können die in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.








T a b e l l e : 1



Bsp. Nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Y	Schmelzpunkt (°C) bzw. Siede- punkt (°C)/mmHg- Säule
3	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		105/0,1
4	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		110/0,1
5	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		120/0,1
6	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		112/0,1
7	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		134/0,1
8	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		155/0,4
9	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		96/0,4
10	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		94/0,3
11	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		103/0,3
12	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		126/0,1
13	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H		100/0,2

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Y	Schmelzpunkt (C) bzw. Siedepunkt (C)/Säule
14	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	116/0,2
15	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	156/0,3
16	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	131/0,1
17	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	125/0,1
18	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	158/0,1
19	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	125/0,1
20	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	105/0,1
21	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	107/0,1
22	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	- 	160/0,1
23	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	- 	88/0,1
24	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	- 	90/0,6

Bsp. Nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Y	Schmelzpunkt (°C) bzw. Siede- punkt (°C)/mmHg- Säule
25	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H		93/0,4
26	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H		101/0,5
27	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		110/0,4
28	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		99-103/0,4
29	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		108/0,1
30	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H		105/0,1
31	H	H	H	H	H	H	H	H		H		143/0,1
32	H	H	H	H	H	H	H		H	H		159/0,1
33	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H		80-83 /0,1
34	H	H	H	H	H	H	H	H	H			143/0,06

Bsp. Nr	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	Y	Schmelzpunkt (°C) bzw. Siede- punkt (°C)/mmHg- Säule
35	H	H	H	H	H	H	H		H	H		148/0,3
36	H	H	H	H	H	H	H		H	H		151/0,3
37	H	H	H	H	H	H	H		H	H		148/0,5
38	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H		oel

- 33 -

Herstellung von Ausgangsprodukten

(a) Das gemäß Beispiel 2 als Ausgangsprodukt eingesetzte 2-[1-(2-Chlorbenzyloxy)-propyl]-furan kann wie folgt hergestellt werden:

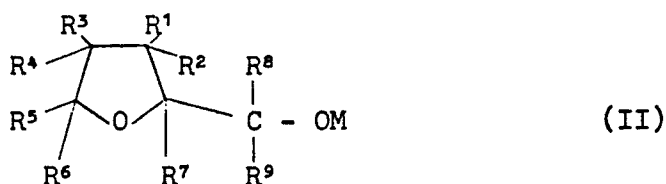
- 5 Zu einem Gemisch von 4,8 g (0,2 Mol) Natriumhydrid (6,0 g 80 %iges Natriumhydrid in Paraffinöl) und 200 ml absolutem Dioxan werden bei Raumtemperatur 27,2 g (0,2 Mol) 2-(1-Hydroxypropyl)-furan zugetropft.
- Man erhitzt danach 30 Min. unter Rückfluß, kühlt auf 50°C
- 10 ab und tropft dann zu dem so erhaltenen Natriumsalz 32 g (0,2 Mol) 2-Chlorbenzylchlorid zu. Anschließend erhitzt man noch 3 Stunden unter Rückfluß, versetzt zur Zerstörung von überschüssigem Natriumhydrid mit 20 ml Methanol und engt durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum ein.
- 15 Der Rückstand wird in 200 ml Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 36,0 g (72 % d. Th.) 2-[1-(2-Chlorbenzyloxy)-propyl]-
- 20 furan vom Siedepunkt 95 - 97°C/0,1 mm.

- 36 -

Y für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, mit der Maßgabe, daß, falls Y für Phenyl steht, dieses substituiert sein muß, wenn R¹ bis R¹⁰ Wasserstoff bedeuten.

- 5 2.) Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) Alkoholate von 2-Hydroxymethyl-tetrahydrofuran-Derivaten der Formel



10 in welcher

R¹ bis R⁹ die oben angegebene Bedeutung haben und

M für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht,

mit einer Verbindung der Formel



in welcher

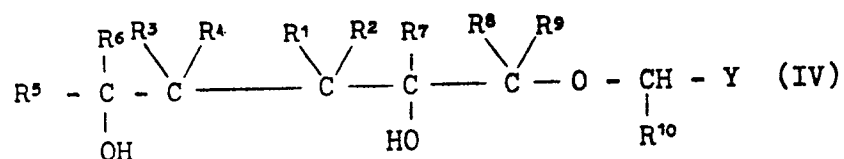
R¹⁰ und Y die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, den Mesylat- oder Tosylat-Rest steht,

- 37 -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder daß man

(b) Diöle der Formel



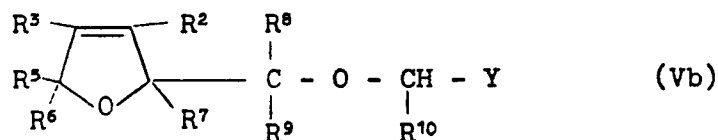
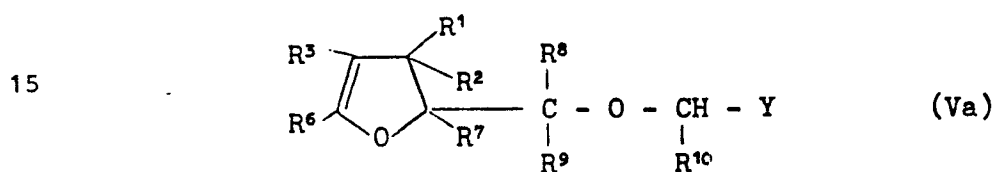
5 in welcher

R¹ bis R¹⁰

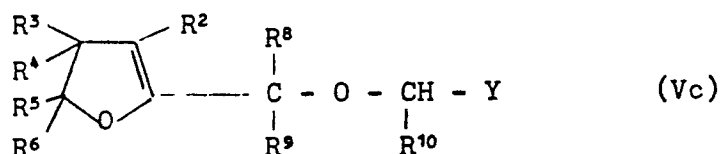
und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines sauren Katalysators und gegebenenfalls
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erhitzt; oder daß
10 man

(c) diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen entweder R¹ und R⁷ oder R¹ und R⁴ oder R⁴ und R⁵ für Wasserstoff stehen, dadurch erhält, daß man Dihydrofuran-Derivate der Formeln



und/oder



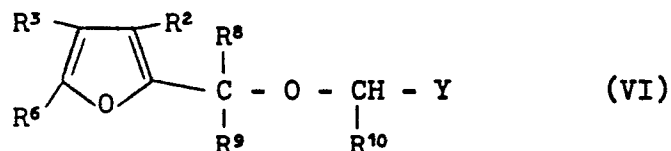
in welchen

R¹ bis R¹⁰

5 und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Wasserstoff hydriert; oder daß man

10 (d) diejenigen Verbindungen der Formel (I), in denen R¹, R⁴, R⁵ und R⁷ für Wasserstoff stehen, dadurch erhält, daß man Furan-Derivate der Formel



in welcher

R², R³, R⁶, R⁸,

15 R⁹, R¹⁰ und Y die oben angegebene Bedeutung haben,

- 39 -

in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit Wasserstoff hydriert.

- 3.)Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Tetrahydrofuran-Derivaten gemäß Anspruch 1.
- 5 4.)Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum, dadurch gekennzeichnet, daß man Tetrahydrofuran-Derivate gemäß Anspruch 1 auf die unerwünschten Pflanzen oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 5.)Verwendung von Tetrahydrofuran-Derivaten gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
- 6.)Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Tetrahydrofuran-Derivate gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Band 98 (1976) Seiten 1526-1537 * Seite 1527, rechte Spalte, Absatz 3 *	1,2	C 07 D 307/12 C 07 D 407/12 A 01 N 9/28 // C 07 D 307/42
	-- FR - A - 1 370 678 (SHELL) * Seiten 6-8, Zusammenfassung *	1,2	
	-- NL - A - 77 12277 (SHELL) * Seiten 17-20, Patentansprüche *	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
	& BE - A - 860 582 & DE - A - 2 749 974 & FR - A - 2 370 741 (09-06-1978)		C 07 D 307/12 C 07 D 407/12 A 01 N 9/28

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument & Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24-08-1978	Prüfer ALLARD