

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 78100090.6

22 Anmeldetag: 05.06.78

51 Int. Cl.²: C 07 C 79/46, A 01 N 9/26,
 A 01 N 9/12, A 01 N 9/22,
 A 01 N 9/20, C 07 C 103/178,
 C 07 C 103/34

30 Priorität: 07.06.77 DE 2725590
 08.10.77 DE 2745462

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 20.12.78 Patentblatt 78/1

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE CH DE FR GB NL

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

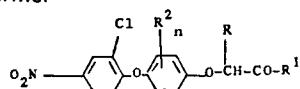
72 Erfinder: Förster, Heinz, Dr.,
 Am Eckbusch 47,
 D-5600 Wuppertal 1 (DE)

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 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

57 4-(2-chlor-4-nitrophenoxy)- phenoxyalkancarbonsäure-Derivate der Formel



in welcher

R für Wasserstoff oder Alkyl,
 R¹ für Alkoxy, das ein- oder mehrfach durch Hydroxyl,
 Halogen, Alkoxy, Alkoxy-alkoxy, Alkylthio, Amino,
 Monoalkylamino, Dialkylamino oder Carbonyl-N-
 alkyl- N-aryl substituiert ist, für Hydroxy-alkenoxy,
 Hydroxy-alkinoxy, Hydroxylamino, einen stickstof-
 fhaltigen Heterocyclus, dessen Ring durch weitere
 Hetero-atome unterbrochen sein kann und/oder
 gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogen sub-
 stituiert sein kann,
 Arylamino bzw. Monoalkyl-monoarylamino, in
 denen der Arylrest jeweils durch Alkyl, Nitro,
 Halogen oder Halogenalkyl substituiert sein kann,
 R² für Wasserstoff, Halogen oder Alkyl und
 n für eine ganze Zahl von 1 bis 4

stehen; Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwen-
 dung als Herbizide.

EP 0 000 050 A1

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT	5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich	Dü-lz-AB
Patente, Marken und Lizenzen	Typ Ib

4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide

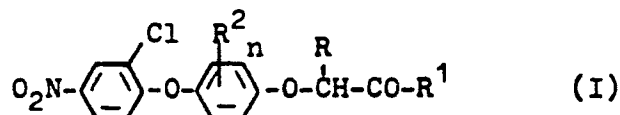
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

- 5 Es ist bereits bekannt geworden, daß 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-
 4-phenoxypropionsäuremethylester zur Unkrautbekämpfung, vor
 allem bei grasartigen Unkräutern, verwendet werden kann
 (vergleiche Deutsche Offenlegungsschrift 2 223 894). Diese
 Verbindung ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Auf-
 10 wandmengen und -konzentrationen, nicht gegen alle Unkräuter
 ausreichend wirksam.

Ferner ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte 4-(2-Chlor-
 4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäuren herbizide Eigen-
 schaften besitzen (vgl. DT-OS 26 52 384). Die Wirksamkeit
 15 dieser Stoffe ist jedoch ebenfalls nicht immer befriedigend.

- 2 -

Es wurden nun die neuen 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-alkancarbonsäure-Derivate der Formel



gefunden,

5 in welcher

R für Wasserstoff oder Alkyl,

R¹ für Alkoxy, das ein- oder mehrfach
 durch Hydroxyl, Halogen, Alkoxy, Alkoxy-alkoxy, Alkylthio,
 Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino oder Carbonyl-N-alkyl-
 10 N-aryl substituiert ist, für Hydroxy—alkenoxy, Hydroxy-
 alkinoxy, Hydroxylamino, einen stickstoff-
 haltigen Heterocyclus, dessen Ring durch weitere Hetero-
 atome unterbrochen sein kann und/oder gegebenenfalls durch
 Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,
 15 Arylamino bzw. Monoalkyl-monoarylamino, in denen der
 Arylrest jeweils durch Alkyl, Nitro, Halogen oder Halo-
 genalkyl substituiert sein kann,

R² für Wasserstoff, Halogen oder Alkyl und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 4

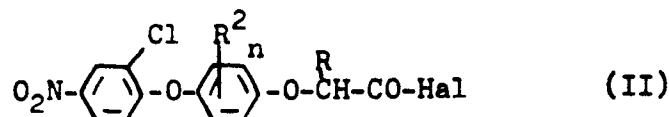
20 stehen.

Diese Verbindungen zeichnen sich durch starke herbizide
 Eigenschaften aus.

- 3 -

Weiterhin wurde gefunden, daß die 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate (I) erhalten werden, wenn man

- 5 a) 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäurehalogenide der Formel (II)



in welcher

R, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben und Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht,

- 10 mit Verbindungen der Formel (III)

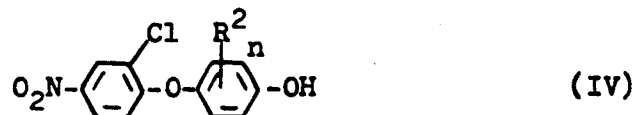


in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

- 15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors oder gegebenenfalls in Form der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

- b) 2-Chlor-4-nitro-4'-hydroxy-diphenyläther der Formel(IV)



- 20 in welcher

R² und n die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Form der Alkali- bzw. Erdalkalisalze mit L-Halogenalkancarbonsäuren oder Derivaten der Formel (V)

- 4 -



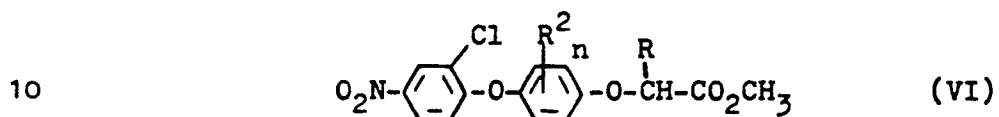
in welcher

R und R¹ die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal¹ für Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom,

5 steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt oder

c) 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäuremethylester der Formel VI



in welcher

R, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Alkoholen der Formel VII



15 in welcher

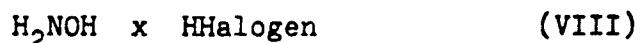
R³ für substituiertes Alkyl mit mehr als einem Kohlenstoff steht,

Le A 18 138

- 5 -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkoholats und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt, wobei die zwischenzeitliche Isolierung des Methyl-
 5 esters nicht unbedingt erforderlich ist, sondern die Umsetzung eines 2-Chlor-4-nitro-4'-hydroxy-diphenyläthers (IV) mit dem α -Halogenalkancarbonsäuremethylester und die anschließende Umesterung als Eintopfverfahren durchgeführt werden kann oder

10 d) die Verbindungen der Formel (VI) mit Hydroxylamin-Hydrohalogenid der Formel (VIII)



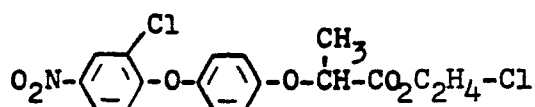
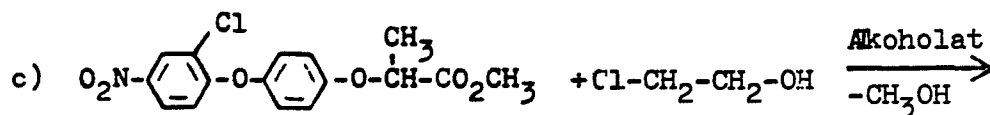
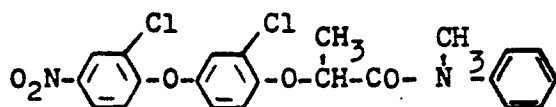
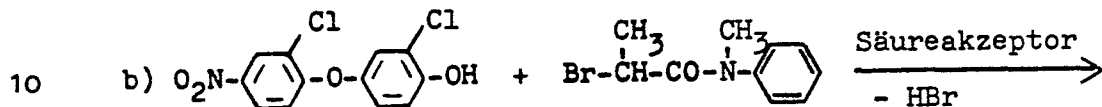
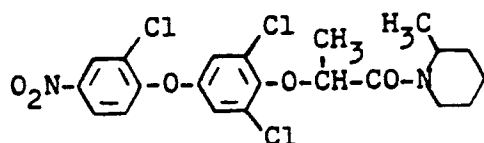
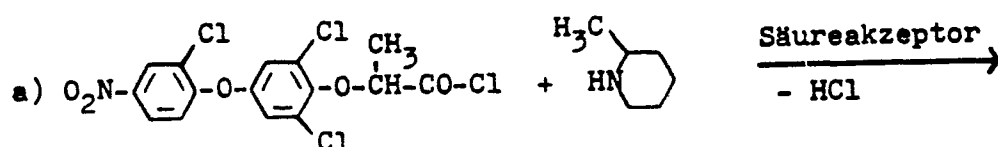
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt.

15 Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate eine bessere herbizide Wirkung gegen Gräser und eine höhere Selektivität bei einer Reihe wichtiger Kulturpflanzen wie Getreide, Mais und Rüben, als die aus der Literatur vorbekannten Verbindungen analoger Konstitution und gleicher Wirkungsrichtung.
 20 Die erfindungsgemäßen Stoffe stellen somit eine wesentliche Bereicherung der Technik dar.

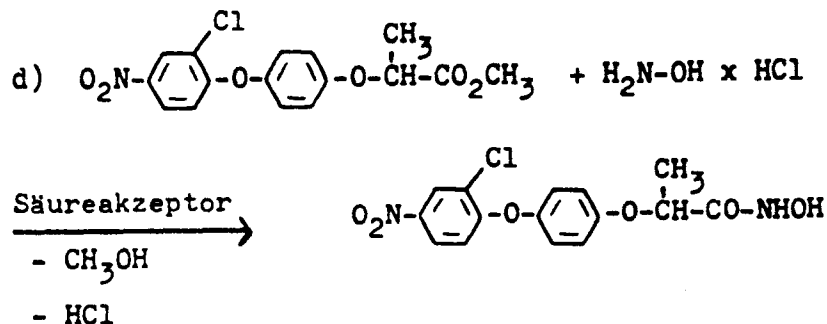
Verwendet man beispielsweise nach Verfahrensvariante a)
 2,6-Dichlor-4-(2-chlor-4-nitrophenoxy)- α -phenoxypropionsäurechlorid und 2-Methyl-piperidin, nach Verfahrensvariante
 25 b) 2-Chlor-4-nitro-3'-chlor-4'-hydroxy-diphenyläther und

- 6 -

- 5 α -Brom-propionsäure-N-methyl-anilid, nach Verfahrensvariante c) 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -phenoxy-propionsäuremethylester und 2-Chloräthanol bzw. nach Verfahrensvariante d) 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -phenoxy-propionsäure-methylester und Hydroxylamin-Hydrochlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch die folgenden Formelschemata wiedergegeben werden:



- 7 -



5 Die zu verwendenden Ausgangsstoffe sind durch die Formeln (II) bis (VIII) allgemein definiert. Vorzugsweise stehen darin jedoch

R für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen,

10 R¹ für Hydroxylamino, geradkettiges oder verzweigtes Hydroxylalkoxy mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkoxy mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Chlor- oder Bromatomen, weiterhin für geradkettiges oder verzweigtes Alkoxyalkoxy und 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen in

15 jeder Alkoxygruppe, Dialkoxyalkoxy mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen in jeder Alkoxygruppe, geradkettiges oder verzweigtes (Alkoxyalkoxy)alkoxy mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen in jeder

20 Alkoxygruppe, geradkettiges oder verzweigtes Alkylthioalkoxy mit jeweils 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen in der Alkoxy- bzw. Alkylthio-Gruppe, geradkettiges oder verzweigtes Aminoalkoxy mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen, ferner für Mono-

25 oder Dialkylaminoalkoxy mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen je Alkyl- bzw. Alkoxyrest, (Carbonyl-N-alkyl-N-phenyl)alkoxy mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4, Kohlenstoffatomen in der Alkyl- bzw. Alkoxygruppe, weiter-

- 8 -

- hin für geradkettiges oder verzweigtes Hydroxy-alkenoxy mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, Kohlenstoffatomen, geradkettiges oder verzweigtes Hydroxy-alkinoxy mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4, Kohlenstoffatomen, außerdem für
- 5 einen Piperidinrest, 2-Methylpiperidinrest, Morpholinrest, Thiazinrest, Pyrazolrest, bzw. Monophenylamino-
rest, worin der Phenylrest gegebenenfalls ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Nitro, Chlor, Fluor, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl bzw. Halogenalkyl mit
- 10 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3, Kohlenstoffatomen substituiert sein kann, sowie für Monoalkyl-monophenylamino, wobei der Phenylrest wie oben substituiert sein kann und der Alkylrest 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3, Kohlenstoffatome enthält,
- 15 R^2 für Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, Methyl oder Äthyl,
 R^3 für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, das durch Chlor, Brom, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Alkylthio mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert ist, und
- 20 n für eine ganze Zahl von 1 bis 4.

Besonders bevorzugt sind jedoch Verbindungen, in denen R für Wasserstoff oder Methyl, R^1 für Alkoxy mit 1-6 C-Atomen, das durch Chlor, Brom, Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen und/oder Alkylthio mit 1 bis 4 C-Atomen substituiert ist, und R^2

25 für Wasserstoff steht.

Die als Ausgangsmaterialien zu verwendenden 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäurehalogenide (II) können nach Analogieverfahren aus den freien Säuren durch Umsetzen mit einem Halogenierungsmittel, wie Thionylchlorid oder Chlor,

30 gewonnen werden. Als Beispiele dafür seien im einzelnen genannt:

- 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-essigsäurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -phenoxy-propionsäurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -phenoxy-n-buttersäurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -phenoxy-iso-buttersäurechlorid,
 5 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -phenoxy-n-valeriansäurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -phenoxy-iso-valeriansäurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2-chlorphenoxy)-essigsäurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-chlorphenoxy)-propionsäure-
 chlorid,
 10 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-chlorphenoxy)-n-buttersäure-
 chlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-chlorphenoxy)-iso-butter-
 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-chlorphenoxy)-n-valerian-
 15 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-chlorphenoxy)-iso-valerian-
 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2,6-dichlorphenoxy)-essigsäure-
 chlorid,
 20 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2,6-dichlorphenoxy)-propion-
 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2,6-dichlorphenoxy)-n-butter-
 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2,6-dichlorphenoxy)-iso-
 25 buttersäurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2,6-dichlorphenoxy)-n-valerian-
 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2,6-dichlorphenoxy)-iso-
 valeriansäurechlorid,
 30 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2-methylphenoxy)-essigsäure-
 chlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-methylphenoxy)-propion-
 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-methylphenoxy)-n-butter-
 35 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-methylphenoxy)-iso-butter-
 säurechlorid,
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-methylphenoxy)-n-valerian-
 säurechlorid,
Le A 18 138

- 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2-methylphenoxy)-iso-valerian-
säurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2-äthylphenoxy)-essigsäurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2-äthylphenoxy)-propionsäure-
5 chlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2-äthylphenoxy)-n-buttersäure-
chlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2-äthylphenoxy)-iso-butter-
säurechlorid,
10 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2-äthylphenoxy)-n-valerian-
säurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2-äthylphenoxy)-iso-valerian-
säurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2,6-dimethylphenoxy)-essigsäure-
15 chlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-dimethylphenoxy)-propion-
säurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-dimethylphenoxy)-n-butter-
säurechlorid,
20 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-dimethylphenoxy)-iso-
buttersäurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-dimethylphenoxy)-n-valerian-
säurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-dimethylphenoxy)-iso-
25 valeriansäurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2,6-diäthylphenoxy)-essigsäure-
chlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-diäthylphenoxy)-propion-
säurechlorid,
30 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-diäthylphenoxy)-n-butter-
säurechlorid,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-L-(2,6-diäthylphenoxy)-iso-butter-
säurechlorid,

4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -(2,6-diäthylphenoxy)-n-valeriansäurechlorid und
 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -(2,6-diäthylphenoxy)-iso-valeriansäurechlorid.

- 5 Die weiterhin als Ausgangsverbindungen zu verwendenden Verbindungen (III) sind bekannt und auch im technischen Maßstab gut herstellbar. Als Beispiele dafür seien im einzelnen genannt:
- Anilin, 2-Chlor-anilin,
- 10 3-Chlor-anilin, 4-Chlor-anilin, 2,3-Dichlor-anilin, 2,4-Dichlor-anilin, 3,4-Dichlor-anilin, 3,5-Dichlor-anilin, 2,4,5-Trichlor-anilin, 2-Nitro-anilin, 3-Nitro-anilin, 4-Nitro-anilin, 2-Nitro-4-chlor-anilin, 3-Nitro-4-chlor-anilin, 2-Chlor-4-nitro-anilin, 2,4-Dichlor-6-nitro-anilin, 2-Methyl-
- 15 anilin, 2-Chlor-6-methyl-anilin, 3-Chlor-6-methyl-anilin, 3,4-Dichlor-6-methyl-anilin, 2-Methyl-6-nitro-anilin, 2-Methyl-4-nitro-anilin, 2-Methyl-3-nitro-anilin, 3-Chlor-6-methyl-4-nitro-anilin, 3-Methyl-anilin, 4-Methylanilin, 2,3-Dimethyl-anilin, 3,4-Dimethyl-anilin, 2,6-Dimethyl-
- 20 anilin, 2,4-Dimethyl-anilin, 2,4,6-Trimethyl-anilin, 2,6-Diäthyl-anilin, 2,6-Diäthyl-4-methyl-anilin, Hydroxylamin, N-Methylanilin, N-Äthyl-anilin, N-n-Propyl-anilin, N-n-Butyl-anilin, N-iso-Butyl-anilin, N-Äthyl-2-chlor-anilin, N-Methyl-3-nitro-anilin, N-Methyl-4-nitro-anilin,
- 25 N-Äthyl-4-nitro-anilin, N-Methyl-2-methyl-anilin, N-Äthyl-2-methyl-anilin, N-Methyl-2-methyl-5-nitro-anilin, N-Äthyl-2-methyl-5-nitro-anilin, N-Äthyl-3-methyl-anilin, N-Methyl-4-methyl-anilin, N-Äthyl-4-methyl-anilin, Äthandiol(1,2), 2-Chlor-äthanol, 2,2,2-Trichloräthanol, 1,3-Dichlor-propanol(2), 2-Methylamino-äthanol, 2-Dimethylamino-äthanol,
- 30 2-Diäthylamino-äthanol, 1-Dimethylamino-propanol(2), Piperidin,

2-Methylpiperidin, Morphin, Thiazin, Pyrazol.

Weiterhin werden die 2-Chlor-4-nitro-4'-hydroxy-diphenyl-
äther (IV) als Ausgangsverbindungen verwendet, die aus den
1,2-Dichlor-4-nitrophenyl und 1,4-Dihydroxyphenyl und Folge-
reaktionen, wie Halogenierung, hergestellt werden können.

Als Beispiele seien im einzelnen genannt:

2-Chlor-4-nitro-4'-hydroxy-diphenyläther,
2-Chlor-4-nitro-3'-chlor-4'-hydroxy-diphenyläther,
2-Chlor-4-nitro-3',5'-dichlor-4'-hydroxy-diphenyläther,
2-Chlor-4-nitro-3'-methyl-4'-hydroxy-diphenyläther,
2-Chlor-4-nitro-3'-äthyl-4'-hydroxy-diphenyläther,
2-Chlor-4-nitro-3',5'-dimethyl-4'-hydroxy-diphenyläther,
2-Chlor-4-nitro-3',5'-diäthyl-4'-hydroxy-diphenyläther.

Weiterhin werden die bekannten α -Halogenalkancarbonsäure-
Derivate (V) als Ausgangsverbindungen verwendet. Als Bei-
spiele dafür seien im einzelnen genannt:

2-Chlorpropionsäure-N-methyl-anilid und 2-Brompropion-
säure-N-methyl-anilid.

Die 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäure-
methylesterderivate (VI) können nach Analogieverfahren
hergestellt werden. Als Beispiele dafür seien im einzelnen
genannt:

4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-essigsäuremethylester,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -phenoxy-propionsäuremethylester,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -phenoxy-buttersäuremethylester,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2-chlorphenoxy)-essigsäuremethylester,

- 13 -

- 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-chlorphenoxy)-propionsäure-
methylester,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2-chlorphenoxy)-buttersäure-
methylester,
5 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-(2,6-dichlorphenoxy)-essigsäure-
methylester,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2,6-dichlorphenoxy)-propion-
säuremethylester,
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- $\mathcal{L}$ -(2,6-dichlorphenoxy)-butter-
10 säuremethylester.

Das weiterhin zu verwendende Hydroxylamin (VIII) ist bekannt,
ebenso wie die Alkohole (VII). Für letztere seien im einzel-
nen genannt:

- 2-Chloräthanol, 2,2-Dichloräthanol und 2,2,2-Trichlor-
15 äthanol.

Die erfindungsgemäße Verfahrensvariante a) zur Herstellung
der neuen 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäure-Derivate
wird bevorzugt unter Mitverwendung
geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt.

- 20 Als solche kommen praktisch alle inerten organischen Sol-
ventien infrage. Hierzu gehören insbesondere aliphatische
oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petroläther, Benzin,
Benzol, Toluol und Xylol, ferner chlorierte aliphatische
oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid,
25 Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid und Chlor-
benzol, weiterhin Äther, wie Diäthyläther, Dibutyläther,
Tetrahydrofuran, Dioxan, darüber hinaus Ketone, wie Aceton,
Methyläthylketon, Methyl-isopropylketon und Methyl-isobutyl-
keton, außerdem Nitrile, wie Aceto- und Propionitril, und
30 manchmal auch Alkohole, wie Methanol, Äthanol, n- oder iso-
Propanol und Butanol.

Bei der Verfahrensvariante b) können grundsätzlich die

- unter a) aufgeführten Lösungs- oder Verdünnungsmittel verwendet werden, außerdem z.B. Dimethylsulfoxid. Bei der Verfahrensvariante c) können die als Reaktionskomponente (VII) zu verwendenden Alkohole im Überschuß verwendet werden.
- 5 Verfahrensvariante d) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Alkohols, wie Methanol, durchgeführt.

Als Säureakzeptoren können bei der Umsetzung der Verfahrensvariante a) alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonate oder -alkoholate, wie Kalium- oder Natriumcarbonat, Natrium- oder Kaliummethylat, Natrium- oder Kaliumäthylat, Kalium-tert.-butylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, wie Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin. Ferner kann in den entsprechenden Fällen

10 auch ein Überschuß des gleichzeitig als Reaktionskomponente eingesetzten Amins, wie Piperidin, als Säureakzeptor dienen. Bei der Verfahrensvariante b) können alle üblichen Säurebindemittel Verwendung finden. Besonders bewährt haben sich Alkalicarbonate oder -alkoholate, wie Kalium- oder Natriumcarbonat, Natrium- oder Kaliummethylat, Natrium- oder Kaliumäthylat, Kalium-tert.-butylat, ferner aliphatische, aromatische oder heterocyclische Amine, wie Triäthylamin, Trimethylamin, Dimethylanilin, Dimethylbenzylamin und Pyridin, und bei der Umesterungsreaktion c) arbeitet man im allgemeinen

15 in Gegenwart eines Alkohols, wie Natriummethylat.

20

25

Die Reaktionstemperaturen können innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei 0 bis 150°C. Bei Verfahrensvariante a) vorzugsweise zwischen 0 und 50°C, bei Verfahrensvariante b) zwischen 80 und 110°C,

30 bei Verfahrensvariante c) zwischen 60 und 120°C, und bei Ver-

fahrensvariante d) zwischen 0 und 20°C.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungen werden im allgemeinen bei Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten a), b), c) bzw. d) setzt man die Reaktionskomponenten (III), (V), (VII) bzw. (VIII) im allgemeinen im Überschuß ein. Bei der Verfahrensvariante a) legt man vorzugsweise die Phenoxyalkancarbonsäurehalogenidkomponente (II) in einem der angegebenen Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors vor und tropft die Komponente (III) zu, handelt es sich bei der Komponente (III) um ein Amin, so wird vorzugsweise die Aminlösung vorgelegt. Im allgemeinen wird die Reaktionsmischung bei den angegebenen Temperaturen ein bis mehrere Stunden nachgerührt und dann erfolgt die Aufarbeitung wie üblich. Im allgemeinen wird die Reaktionsmischung direkt oder nach dem Einengen im Vakuum mit einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, versetzt, die organische Phase wird gewaschen und im Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert. Bei der Verfahrensvariante b) wird nach mehrstündigem Rühren der Reaktionsmischung bei erhöhten Temperaturen, die Reaktionsmischung in Wasser gegossen und der ausfallende Niederschlag abgesaugt.

Bei der Verfahrensvariante c) wird die Reaktionsmischung nach beendeter Reaktion eingengt, mit Wasser verrührt und abdekantiert. Mit Aceton verrührt, filtriert und eingengt. Der Rückstand wird in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, aufgenommen und die organische Phase wie üblich durch Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels aufgearbeitet.

Bei der Verfahrensvariante d) wird der Phenoxyalkancarbonsäuremethylester in Methanol vorgelegt, das Hydroxylamin x Hydrohalogenid in Wasser zugetropft und anschließend wird eine wässrige Natriumhydroxydlösung zugegeben. Dann gießt
5 man in Wasser, stellt auf pH 5 ein und saugt den Niederschlag ab.

Einige Verbindungen fallen in kristalliner Form an und werden durch ihren Schmelzpunkt charakterisiert. Einige Verbindungen fallen in Form von Ölen an, die sich meistens
10 nicht unzersetzt destillieren lassen. In diesem Fall kann man die Reinigung so durchführen, daß man die Rohprodukte durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. durch längeres Erhitzen unter vermindertem Druck auf mäßig erhöhte Temperaturen von den letzten flüchtigen Anteilen befreit. Zur
15 Charakterisierung der öligen Produkte dient der Brechungsindex.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe beeinflussen das Pflanzenwachstum und können deshalb als Defoliantes, Desiccants, Krautabtötungsmittel, Keimhemmungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im
20 weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind.

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

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

- Dikotyle 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*), To-
 20 mate (*Lycopersicon*), Erdnuß (*Arachis*), Kohl (*Brassica*), Lattich (*Lactuca*), Gurke (*Cucumis*), Kürbis (*Cuburbita*).

- Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Hühnerhirse (*Echinochloa*), Borstenhirse (*Setaria*), Hirse (*Panicum*), Fingerhirse (*Digitaria*), Lieschgras (*Phleum*), Rispengras (*Poa*), Schwingel (*Festuca*),
 25 Eleusine, Brachiaria, Lolch (*Lolium*), Trespe (*Bromus*), Hafer (*Avena*), Zypergras (*Cyperus*), Mohrenhirse (*Sorghum*), Quecke (*Agropyron*), Hundszahngras (*Cynodon*), Monocharia, Fimbristylis, Pfeilkraut (*Sagittaria*), Sumpfried (*Eleocharis*), Simse (*Scirpus*), Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium,
 30 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.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Bekämpfung von grasartigen Unkräutern vor dem Auflaufen der Pflanzen. Dabei ist ihre hohe Verträglichkeit für Kulturen wie Getreide, Mais, Rüben hervorzuheben.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierung oder ~~Te~~mischung möglich ist.

- Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Aerosole, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Saatgutpuder, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, 5 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä. sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 10 Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln 15 und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in- 20 frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraf- 25 fine, 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 und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streck- 30 mitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwas-

- 20 -

- serstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid;
als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie
Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit,
Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteins-
5 mehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und
Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate:
gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie
Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische
Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie
10 Granulate aus organischem Material wie Sägemehle, Kokos-
nußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier-
und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische
Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäure-Ester, Polyoxy-
äthylen-Fettalkohol-Äther, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Äther,
15 Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweiß-
hydrolysate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin-Sulfitab-
laugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethyl-
cellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige
20 oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummi-
arabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

- Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisen-
oxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe,
wie Alizarin-, Azo-Metallphthalocyaninfarbstoffe und
25 Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer,
Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

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

- 30 Die aufgewandte Wirkstoffmenge kann in größeren Bereichen
schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewün-
schten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen
zwischen 0,1 und 10 kg/Wirkstoff pro ha, vorzugsweise
zwischen 0,2 und 5 kg/ha.

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglycoläther

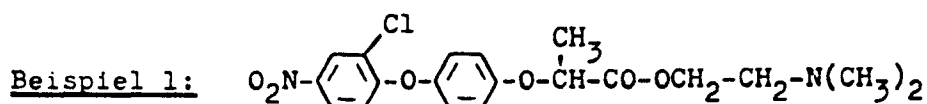
- 5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden 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:

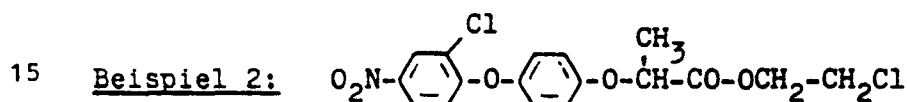
0000050

Tabelle A
Pre-emergence-Test

Wirkstoff	Wirkstoff- aufwand kg/ha	Setaria	Lolium	Echino- chloa	Weizen	Hafer	Raps	Mais	Rüben
<chem>Clc1ccc(Oc2ccc(C(C)C(=O)OC)cc2)cc1</chem>	5 2,5	100 90	80 60	100 90	0 0	40 20	40 0	60 40	40 20
bekannt aus DOS 2 223 694									
<chem>COc1ccc(Oc2ccc(C(C)C(=O)OC)cc2)cc1[N+](=O)[O-]</chem>	5 2,5	90 90	80 70	90 90	10 0	60 40	0 0	40 20	0 0

Herstellungsbeispiele

- 5 g (0,06 Mol) 2-Dimethylamino-Äthanol und 10 ml Pyridin werden in 30 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man bei 20-30°C in ca. 30 Minuten eine Lösung von 17,8 g (0,05 Mol) 4-(2-Chlor-4-nitro-phenoxy)-L-phenoxy-propionsäurechlorid in 30 ml Toluol. Dann wird die Reaktionslösung 8 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung versetzt man die Reaktionslösung mit 300 ml Toluol, wäscht je einmal mit 200 ml 0,2 n Natronlauge und 200 ml Wasser und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zurück bleiben 17,3 g (84 % der Theorie) eines orangefarbenen, viskosen Öls mit dem Brechungsindex n_D^{20} : 1,5690 an 4-(2-Chlor-4-nitro-phenoxy)-L-phenoxy-propionsäure(2-dimethylamino-Äthylester).

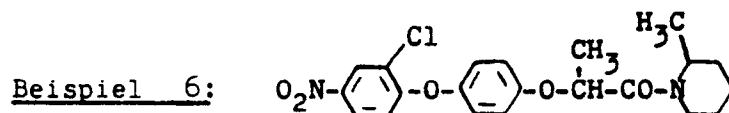


- Zu einer Lösung von 17,3 g (0,05 Mol) 4-(2-Chlor-4-nitro-phenoxy)-L-phenoxy-propionsäurechlorid, 5 ml Toluol und 4,8 g (0,06 Mol) 2-Chloräthanol werden bei 0 - 5°C in ca. 30 Minuten 15 ml Pyridin getropft. Anschließend wird 8 Stunden bei 20°C gerührt. Zur Aufarbeitung wäscht man die Reaktionslösung mit je 200 ml 0,2 n Natronlauge und 200 ml Wasser und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zurück bleiben 16 g (80 % der Theorie) eines viskosen, orangefarbenen Öles mit dem Brechungsindex n_D^{20} : 1,5858 an 4-(2-Chlor-4-nitro-phenoxy)-L-phenoxy-propionsäure(2-chloräthylester).

Analog einem der vorstehend beschriebenen Verfahren können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Bei- spiel Nr.	Konstitution	Ausbeute (% der Theorie)	Physikal.Daten (Brechungsindex; Schmelzpunkt °C)
3		73,9	n_D^{20} : 1,5896
4		85	n_D^{20} : 1,5726
5		76	52-53

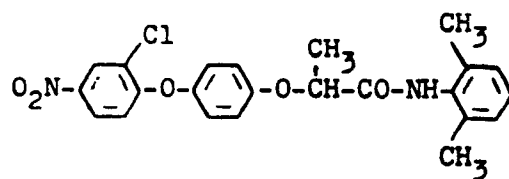
- 25 -



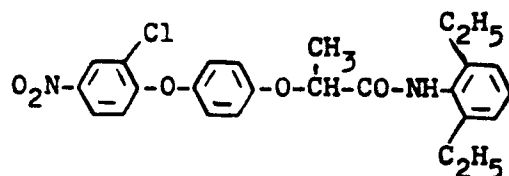
5 Zu einer Lösung von 17,8 g (0,05 Mol) 4-(2-Chlor-4-nitro-
 phenoxy)-2-phenoxy-propionsäurechlorid in 50 ml Toluol
 werden bei 20-30°C in ca. 30 Minuten 15,6 g (0,1 Mol) 2-Methyl-
 10 piperidin zugetropft und anschließend 8 Stunden bei 20°C
 nachgerührt. Dann werden 350 ml Toluol zugegeben, die organi-
 sche Phase wird je einmal mit 200 ml einer 0,1 n Salzsäure
 und 0,1 n Natronlauge gewaschen und dann wird das Lösungs-
 mittel im Vakuum abdestilliert. Zurück bleiben 16 g (76 %
 der Theorie) eines viskosen Öles mit dem Brechungsindex
 n_D^{20} : 1,5836.

Analog einer der Vorschriften der Beispiele 1 bis 6 können
 die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

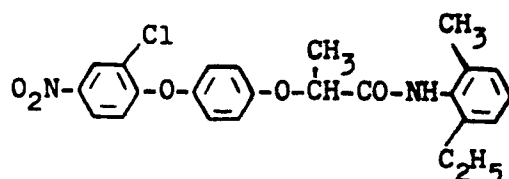
Bei-
 spiel
 Nr.
 7



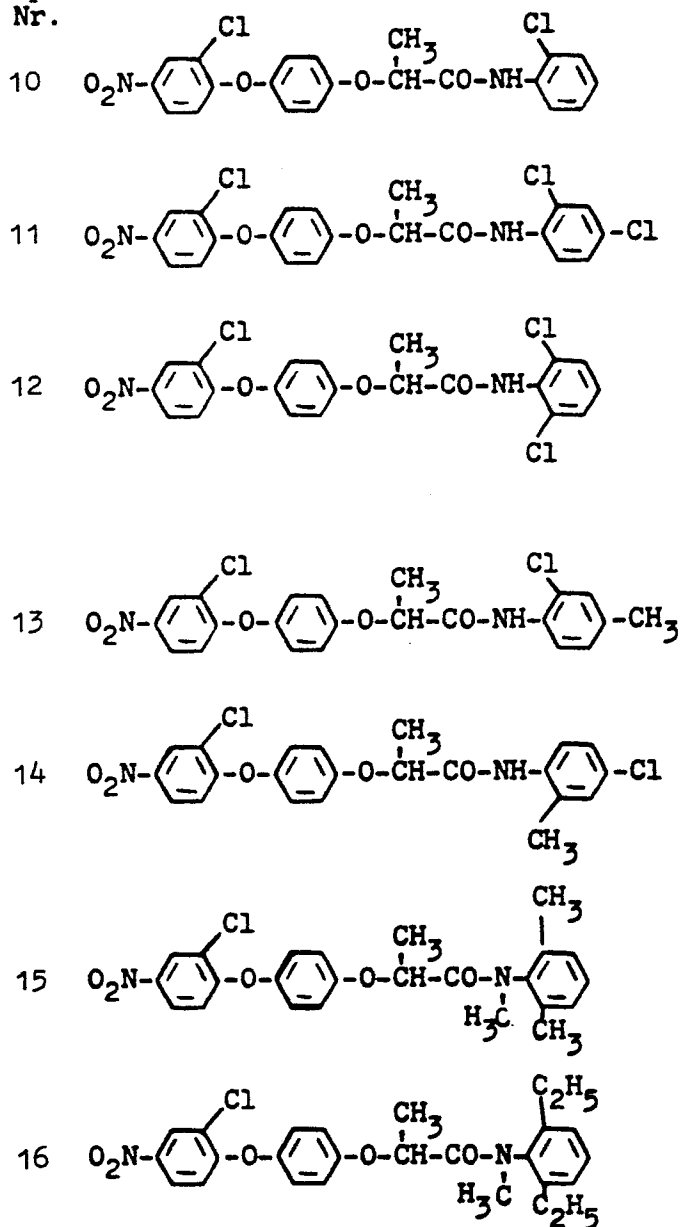
8



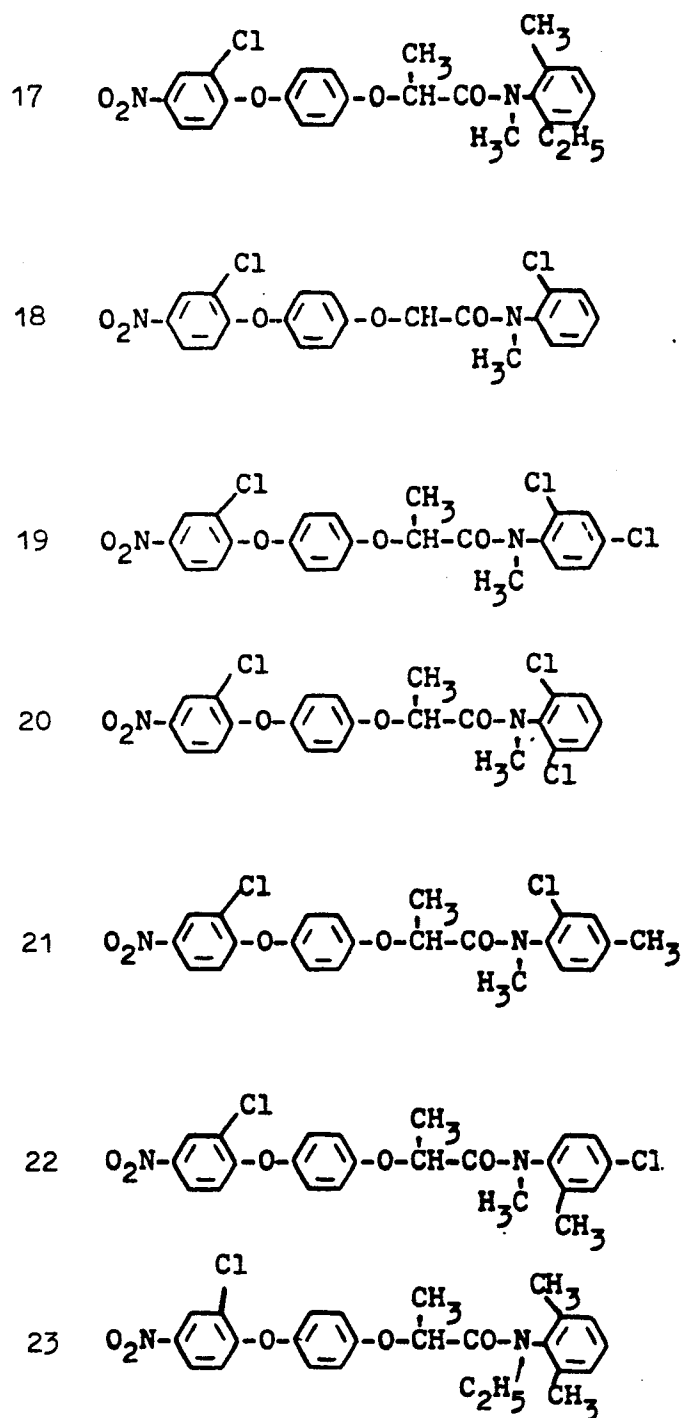
9



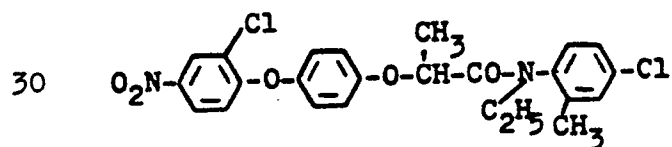
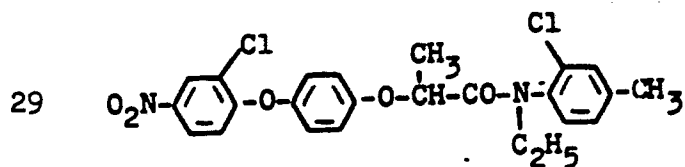
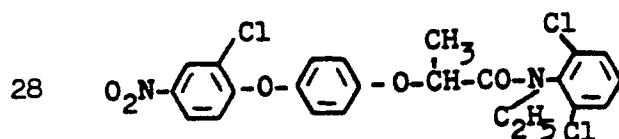
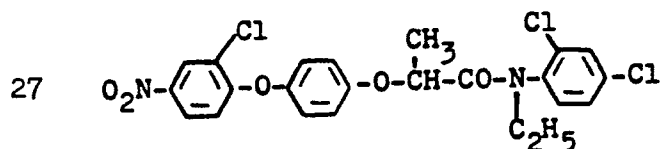
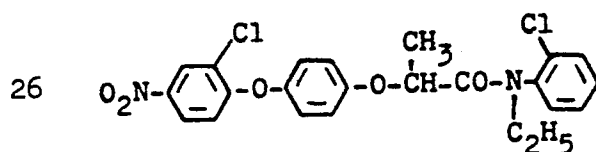
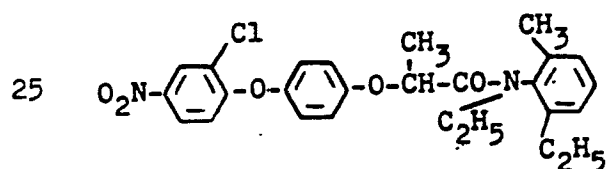
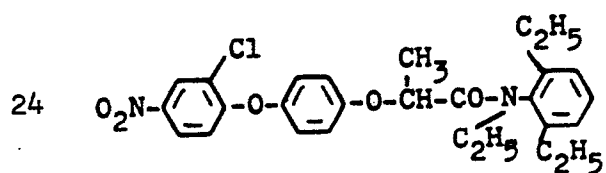
Bei-
spiel
Nr.

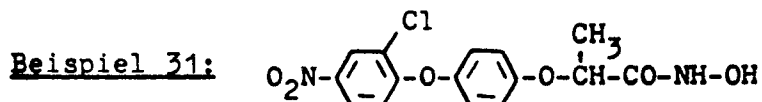


- 27 -



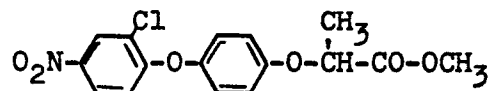
- 28 -





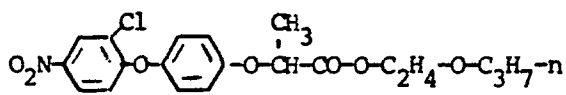
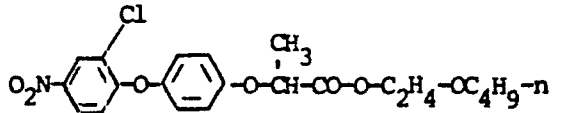
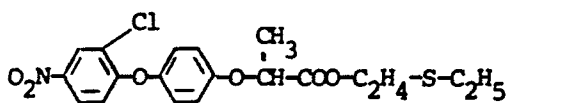
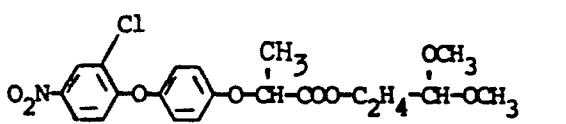
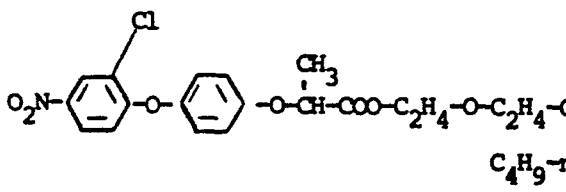
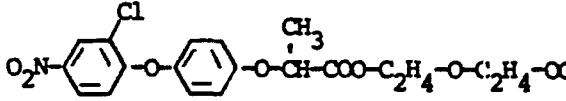
Zu 34 g 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -phenoxypropionsäure-methylester (0,097 Mol) und 100 ml Methanol werden bei 10°C 8,9 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 15 ml Wasser zugetropft. Anschließend gibt man bei einer Temperatur von 0-10°C 9,2 g Natriumhydroxyd in 12 ml Wasser zu. Dann wird in einen Liter Wasser gegossen, mit Eisessig auf pH 5 gestellt und anschließend das Kristallisat abgesaugt. Man erhält so 30,2 g (88,3% der Theorie) eines blaßgelben Produktes mit dem Schmelzpunkt 127°C.

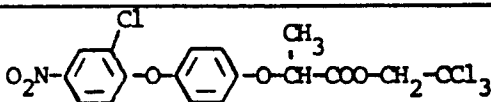
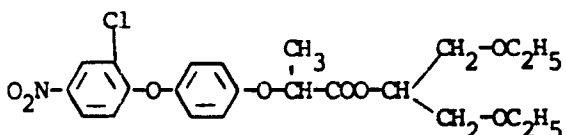
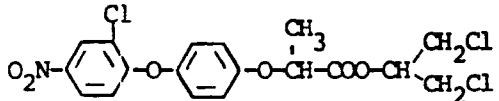
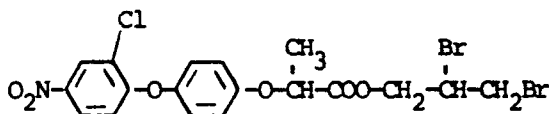
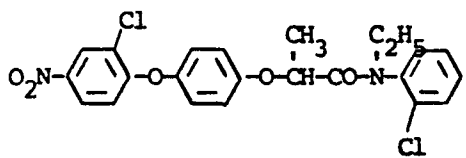
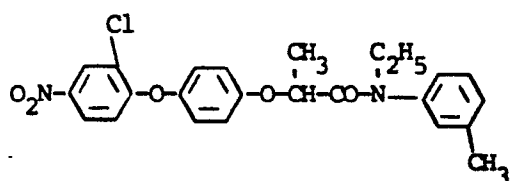
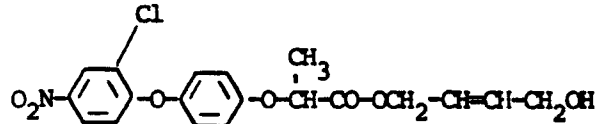
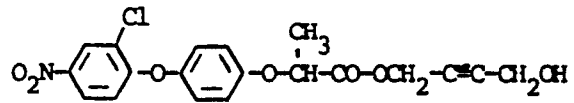
Herstellung des als Ausgangsprodukt benötigten 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)- α -phenoxypropionsäure-methylesters:



Eine Mischung aus 398,3 g (1,5 Mol) 2-Chlor-4-nitro-4'-hydroxy-diphenyläther, 240 g Kaliumcarbonat und 1,5 l Dimethylsulfoxid wird bei 90 - 100°C mit 211,3 g Chlorpropionsäuremethylester versetzt und 12 Stunden bei 90 - 100°C nachgerührt. Danach gießt man die Reaktionsmischung auf 16 l Wasser und saugt ab. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert und man erhält 190 g (35 % der Theorie) beiger Kristalle mit dem Schmelzpunkt 71°C.

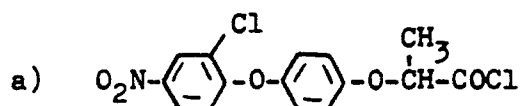
Nach einem oder mehreren der vorstehend beschriebenen Verfahren können auch die in den folgenden Beispielen formelmäßig aufgeführten Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel-Nr.	Strukturformel	Brechungsindex bzw. Schmelzp.	Ausbeute in %
32		1,5585	74
33		1,556	71
34		1,5845	72,7
35		1,5595	70,1
36		1,5478	77,6
37		1,56	

Beispiel-Nr.	Strukturformel	Brechungsindex bzw. Schmelzp.	Ausbeute in %
38		78°C	66,8
39		1,5465	54,5
40		1,5822	71,3
41		1,5994	51,4
42		1,601	68,2
43		91°	65,4
44		1,584	68,7
45		96°C	36,2

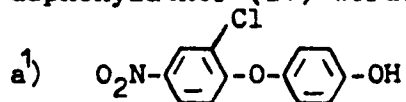
Beispiel-Nr.	Strukturformel	Brechungsindex bzw. Schmelzpunkt	Ausbeute in %
46		1,5845	65,2

Die als Ausgangsprodukte benötigten 4-(2-Chlor-4-nitro-phenoxy)-phenoxyalkancarbonsäurehalogenide (II) können wie im folgenden beschrieben hergestellt werden:

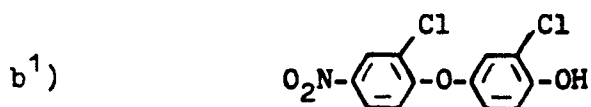


- 5 267 g (0,79 Mol) 4-(2-Chlor-4-nitro-phenoxy)- α -phenoxy-propionsäure und 5 ml Dimethylformamid als Katalysator werden in 800 ml Äthylenchlorid gelöst. Bei 20-30°C werden dann 119 g Thionylchlorid in ca. 2 Stunden hinzuge tropft. Dann wird die Reaktionslösung langsam zum Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung filtriert, überschüssiges Thionylchlorid wird abdestilliert, der ölige Rückstand wird mit 1 l Diäthyläther extrahiert und der Äther danach abdestilliert. Zurück bleiben 251 g (91 % der Theorie) an 4-(2-Chlor-4-nitro-phenoxy)- α -phenoxy-propionsäurechlorid als dunkles Öl, das nach längerem Stehen kristallisiert. Der Schmelzpunkt ist 58°C.

Die weiterhin zu verwendenden 2-Chlor-4-nitro-4'-hydroxy-diphenyläther (IV) werden folgendermaßen hergestellt:



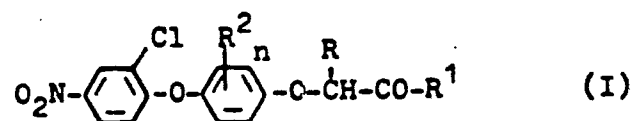
10,5 kg Hydrochinon (95,5 Mol), 3,5 kg Calciumhydroxyd, 200 g
5 Natriumsulfit und 50 kg Dimethylsulfoxyd werden in einem Rühr-
kessel (RKI) unter Stickstoffatmosphäre auf 80-85°C erhitzt.
Während 6 Stunden werden dann bei 80-85°C 9,15 kg 3,4-Dichlor-
nitrobenzol, gelöst in 15 l Dimethylsulfoxyd, zugegeben.
Anschließend wird noch 3 Stunden bei 80°C nachgerührt. In
10 einem zweiten Rührkessel (RK II) werden 400 ml Wasser und 15
kg konzentrierter Salzsäure vorgelegt. Unter Rühren läßt man
dann innerhalb 1 Stunde die Reaktionslösung aus dem RK I in
den RK II einlaufen. Das Reaktionsprodukt fällt kristallin
aus und wird mit 50 l Wasser neutral gewaschen. Es werden
15 12,5 kg (99 % der Theorie) erhalten an 2-Chlor-4-nitro-4'-
hydroxy-diphenyläther mit dem Schmelzpunkt 151°C.



Zu einer Mischung aus 400 g (1,5 Mol) der unter a¹) herge-
stellten Verbindung und 15 g Eisen (III)chlorid gibt man
20 500 ml Sulfonylchlorid und läßt 45 Stunden bei Raumtemperatur
rühren. Danach gibt man langsam unter Kühlen 700 ml Wasser
zu, wobei die Temperatur auf 35°C ansteigt. Danach gibt man
nochmals 3 l Wasser zu und saugt das sich ausscheidende
Produkt ab. Man erhält 443 g (98,4 % der Theorie) 2-Chlor-
25 4-nitro-3'-chlor-4'-hydroxy-diphenyläther mit einem Schmelz-
punkt von 108°C.

Patentansprüche

1. 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-alkancarbonsäure-Derivate der Formel I



5 in welcher

R für Wasserstoff oder Alkyl steht,

10 R¹ für Akoxy, das ein- oder mehrfach durch Hydroxyl, Halogen, Akoxy, Alkoxy-alkoxy, Akylthio, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino oder Carbonyl-N-alkyl-N-aryl substituiert ist, für durch Hydroxy-alkenoxy, durch Hydroxy-alkinoxy, Hydroxylamino, einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, dessen Ring durch weitere Heteroatome unterbrochen sein kann und/oder gegebenenfalls durch Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, Arylamino bzw. Monoalkyl-mono-

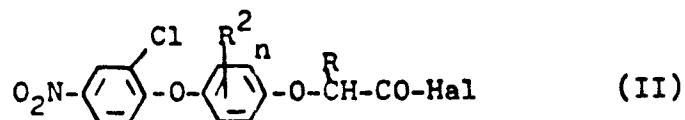
15 arylamino, in denen der Arylrest jeweils durch Alkyl, Nitro, Halogen oder Halogenalkyl substituiert sein kann steht,

R² für Wasserstoff, Halogen oder Alkyl steht und

n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht.

2. Verfahren zur Herstellung der 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-
phenoxyalkancarbonsäure-Derivate der Formel
gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

5 a) 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäurehalo-
genide der Formel II



in welcher

R, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben und
Hal für Halogen, vorzugsweise Chlor, steht,

10 mit Verbindungen der Formel III

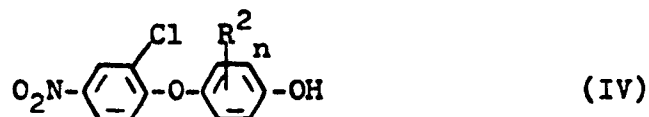


in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors oder gege-
15 benenfalls in Form der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsal-
ze und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Ver-
dünnungsmittels umgesetzt, oder

b) 2-Chlor-4-nitro-4'-hydroxy-diphenyläther der Formel IV



in welcher

R^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben, gegebenenfalls in Form der Alkali- bzw. Erdalkalisalze

mit α -Halogenalkancarbonsäuren oder Derivaten der Formel V



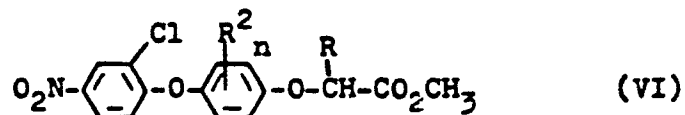
5 in welcher

R und R^1 die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal^1 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt oder
10

c) 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxyalkancarbonsäuremethylester der Formel VI



in welcher

15 R , R^2 und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Alkoholen der Formel VII



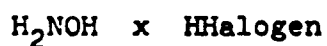
(VII)

in welcher

5 R^3 für substituiertes Alkyl mit mehr als einem Kohlenstoffatom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkoholats und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt, oder

10 d) die Verbindungen der Formel (VI) mit Hydroxylamin-Hydrohalogenid der Formel VIII



(VIII)

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt.

3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an
4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-alkancarbonsäure-Derivaten gemäß Anspruch 1.
- 5 4. Verwendung von 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-alkancarbonsäure-Derivaten gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Unkräutern.
5. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-alkancarbonsäure-Derivate gemäß Anspruch 1 auf
10 Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
6. Verfahren zur Herstellung herbizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man 4-(2-Chlor-4-nitrophenoxy)-phenoxy-alkancarbonsäure-Derivate gemäß Anspruch 1
15 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A - 2 652 384</u> (CIBA-GEIGY) * Seite 6; Seite 7; Seite 15, Beispiel 1; Seite 10; letzter Abschnitt; Seite 11; Abschnitte 1,2; Seite 18, Seite 4, Ansprüche 14,16 *	1,2,3-6	C 07 C 79/46 A 01 N 9/26 A 01 N 9/12 A 01 N 9/22 A 01 N 9/20 C 07 C 103/178 C 07 C 103/34
	-- <u>FR - A - 2 325 638</u> (ISHIHARA SANGYO KAISHA) * Seite 1, Zeilen 1-28; Seite 3, Seite 4, Zeilen 16-29; Seite 16, Zeilen 25-40; Seite 17; Seite 18, Zeilen 1-10 *	1,2,3-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 69/67 C 07 C 79/46 C 07 C 59/25
			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
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	31-08-1978	KINZINGER	